



**Isabel Maria Carvalho
Lopes Sêco**

Reversão da brancura em pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*



**Isabel Maria Carvalho
Lopes Sêco**

Reversão da brancura em pastas *kraft* de *Eucalyptus globulus*

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia dos Processos de Produção de Pasta para Papel, realizada sob a orientação científica do Doutor Carlos Pascoal Neto, Professor Catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre, Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor José Joaquim Costa Cruz Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Carlos Pascoal Neto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutor Rogério Manuel dos Santos Simões
Professor Associado da Universidade da Beira Interior

Doutor Armando Jorge Domingues Silvestre
Professor Associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

A realização deste estudo foi possível graças à generosa contribuição de diversas pessoas e instituições a quem quero apresentar os meus sinceros agradecimentos.

Ao Professor Doutor Carlos Pascoal Neto e ao Professor Doutor Armando Silvestre, meus orientadores, pela valiosa orientação, sempre presente, e pela forma generosa com que se disponibilizaram para me transmitir os seus conhecimentos.

À Dr.^a Manuela Marques, pela disponibilidade e proveitosas contribuições no decurso deste trabalho.

Ao Engenheiro Luciano Gil, pela inestimável colaboração na realização do trabalho experimental, cuja ajuda inextinguível tive o privilégio de poder usufruir e sem a qual teria sido muito difícil superar as dificuldades.

À Engenheira Ana Neto, por todo o apoio que generosamente me prestou durante a fase experimental.

À Doutora Maria João Barroca, pela forma como se disponibilizou para comentar alguns dos meus resultados e transmitir os seus conhecimentos.

À Portucel, Empresa Produtora de Pasta e Papel, S.A., que possibilitou a realização deste mestrado, libertando-me das minhas tarefas habituais. Neste âmbito queria expressar o meu profundo agradecimento ao Engenheiro José Nordeste e ao Engenheiro Pedro Silva.

Ao Laboratório da Fábrica de Cacia, pelo apoio concedido na realização de parte do trabalho experimental.

Aos colegas da Fábrica de Cacia que sempre me incentivaram e cuja amizade e apoio dispensados foram fundamentais. Agradeço, em especial, à Mestre Evelina Santos e ao Mestre Pedro Marques, pelo espírito crítico com que analisaram alguns dos meus resultados e pelo incentivo em todos os momentos deste trabalho.

Ao RAIZ, pela disponibilização do seu laboratório e por toda a ajuda prestada na realização do trabalho experimental. Agradeço, em especial, à Dr.^a Fernanda Paula pela forma como sempre me recebeu e ajudou.

Ao Departamento de Química da Universidade de Aveiro, pelas facilidades concedidas na realização deste mestrado.

À minha família e amigos que sempre me incentivaram e souberam esperar pacientemente pela conclusão desta tese, tolerando a minha ausência.

Ao Mike, que esteve sempre ao meu lado.

palavras-chave

Reversão da brancura, Envelhecimento térmico acelerado, *Eucalyptus globulus*, Pasta *kraft*, Sequências de branqueamento ECF, Dióxido de cloro, Peróxido de hidrogénio, Compostos orgânicos de baixo peso molecular

resumo

O trabalho proposto no âmbito da presente dissertação tem como objectivo último o estudo do fenómeno de reversão da brancura, induzida por via térmica, de uma pasta *kraft* de *Eucalyptus globulus* nacional branqueada segundo uma sequência $D_0E_1D_1D_2$. A concretização deste objectivo passou, em primeiro lugar, pelo estudo do efeito de algumas das principais variáveis processuais do branqueamento na estabilidade da brancura da pasta final. Das variáveis analisadas, verificou-se que o aumento da temperatura no estágio D_0 provoca uma diminuição na reversão da brancura da pasta final, mas também um abaixamento na viscosidade intrínseca da pasta à saída deste estágio. O aumento da carga de dióxido de cloro aplicada neste primeiro estágio também permite melhorar a estabilidade da brancura da pasta final. Contudo, a partir de um determinado valor, neste caso igual a 3,2 % (como cloro activo), a diminuição na reversão da brancura não é significativa, pelo que na prática se pode estabelecer uma carga óptima de dióxido de cloro a aplicar neste estágio. Ainda no estágio D_0 foi estudado o efeito da adição de ácido sulfúrico, tendo os resultados demonstrado que uma carga elevada deste reagente pode diminuir a estabilidade da brancura da pasta final, ao mesmo tempo que provoca o abaixamento da viscosidade intrínseca da pasta à saída deste estágio.

Por sua vez, verificou-se que a combinação da adição de peróxido de hidrogénio no estágio E_1 com a redução da carga de dióxido de cloro nos estágios D_1 e D_2 (um kg de dióxido de cloro, como cloro activo, por cada kg de peróxido de hidrogénio aplicado) não alterou a estabilidade da brancura da pasta final e é, do ponto de vista económico, vantajosa. Verificou-se ainda que a adição de peróxido de hidrogénio aumenta a brancura da pasta à saída do estágio de extracção alcalina e diminui o seu coeficiente específico de absorção da luz.

O estudo da influência da temperatura do estágio D_2 na estabilidade da brancura da pasta final demonstrou que o aumento de 65 °C até 82 °C é benéfico, tendo-se verificado que para valores superiores a 82 °C a reversão da brancura da pasta final tende a aumentar.

Observou-se ainda que a reversão da brancura de uma pasta *kraft* ECF de *E. globulus* aumenta com o pH do seu extracto aquoso na gama entre 3 e 9.

No que se refere ao efeito da adição de dióxido de enxofre à pasta no final do branqueamento, os resultados não foram conclusivos, não tendo sido encontrada qualquer relação entre a carga de dióxido de enxofre (0,1 a 1,0 kg SO_2 /tAD) e a reversão da brancura da pasta final. Assim, a melhoria na estabilidade da brancura da pasta final normalmente associada ao dióxido de enxofre, pode dever-se essencialmente ao seu efeito no abaixamento do pH.

Adicionalmente, foram comparadas as sequências DEDD e DEDP em termos do seu efeito na estabilidade da brancura da pasta. Concluiu-se que o estágio P no final reduz significativamente a reversão da brancura da pasta, bem como o seu teor de grupos carbonilo. Verificou-se também que a pasta obtida a partir

**resumo
(continuação)**

da sequência DEDP apresenta teores de lenhina e de ácido hexenurónico residuais ligeiramente mais elevados e uma menor viscosidade intrínseca.

No que diz respeito às propriedades papeleras das pastas não refinadas e refinadas a 1500 rotações PFI, concluiu-se que o estágio P na sequência DEDP aumenta a refinabilidade da pasta final, ou seja, a pasta necessita de uma menor energia de refinação para atingir as mesmas propriedades papeleras. Em termos económicos, a sequência DEDP apresenta custos de reagentes mais elevados.

Por fim foi analisada a contribuição de alguns dos compostos orgânicos de baixo peso molecular da pasta final no seu processo de reversão da brancura por via térmica. Os resultados revelaram que os compostos mais polares, e consequentemente mais solúveis em água, são aqueles que mais contribuem para este fenómeno. Concluiu-se ainda que a perda de brancura de uma pasta durante o envelhecimento térmico acelerado pode ser parcialmente recuperada através de um processo de extracção/lixiviação desta e que o mecanismo de reversão a pH ácido e a temperatura elevada envolve a degradação dos polissacarídeos da pasta.

keywords

Brightness reversion, Accelerated ageing – dry heat treatment, *Eucalyptus globulus*, kraft Pulp, ECF bleaching sequences, Chlorine dioxide, Hydrogen peroxide, Low molecular weight organic compounds

abstract

The research carried out in this thesis deals with the study of thermally induced brightness reversion of fully bleached ($D_0E_1D_1D_2$ sequence) *Eucalyptus globulus kraft* pulps. The aforementioned core research began firstly by the study of the effect of some of the foremost bleaching parameters in the brightness stability of the bleached pulp. From the parameters analyzed, it was verified that the increase of the D_0 stage's temperature caused a decrease in brightness reversion of the bleached pulp, but a decrease in the pulp viscosity at the end of that was also observed. As far as the chlorine dioxide charge applied in this first stage is concerned, it was concluded that higher charges also improved the brightness stability of the bleached pulp. Nevertheless, from a certain value onwards, in this specific case it was 3,2 % (as active chlorine), the decrease in the brightness reversion was not relevant; therefore, an optimal chlorine dioxide charge applied in this first stage may be established. The influence of sulfuric acid added to the D_0 stage was also studied; the results obtained demonstrate that a high charge may diminish the brightness stability of the bleached pulp and simultaneously cause a decrease in the pulp viscosity at the end of this stage.

On the other hand, the combination between the hydrogen peroxide addition to the E_1 stage and the chlorine dioxide reduction in the D_1 and D_2 stages (one kg of ClO_2 , as active chlorine, for each kg of H_2O_2 applied) does not affect the brightness stability of the bleached pulp and it is indeed advantageous from an economic point of view. It was also verified that the H_2O_2 addition increases the brightness of the pulp at the end of the alkaline extraction stage and decreases its light absorption coefficient.

The study of the influence of D_2 stage's temperature on the brightness stability of the bleached pulp demonstrated that its increase from 65 °C to 82 °C was beneficial, yet an increase in brightness reversion increased was verified when the temperature rose above 82 °C.

It was also observed that the brightness reversion of the ECF *E. globulus kraft* pulp increased with its pH in a range between 3-9.

With regard to the sulphur dioxide charge applied at the end of the bleaching sequence, the results were not conclusive: no relationship between the sulphur dioxide charge (0,1 a 1,0 kg SO_2 /tAD) and the brightness reversion of the bleached pulp has been observed. Hence, the brightness stability improvement usually associated to the sulphur dioxide may be due to the decrease in the pH. Additionally, the DEDD and DEDP sequences were compared in terms of the bleached pulp's brightness stability. It was concluded that the last P stage significantly reduces the brightness reversion as well as the carbonyl content of the bleached pulps. It was also observed that the pulp obtained from a DEDP sequence had a slightly higher content of residual lignin and hexenuronic acid and lower viscosity. As far as the paper properties of the unbeaten and beaten

**abstract
(continued)**

pulp at 1500 PFI rotations are concerned, it was concluded that the P stage in the DEDP sequence increased the pulp beatability, which means the pulp needs less refining energy to reach the same paper properties. Furthermore, the reagent costs of the DEDP sequence are higher. Finally, the contribution of the low molecular weight pulps extractives to the thermally induced brightness reversion process was analyzed. The results demonstrated that the highest contribution for brightness reversion was due to the more polar fraction (water soluble) organic extractives.

It was also concluded that the brightness loss during an accelerated thermal treatment could be partially reversed by submitting the pulp to an extraction/lixiviation process and that the reversion mechanism in acidic conditions and at higher temperature may be associated to the pulp's polysaccharides degradation.

Índice

<i>Lista de Figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Lista de Tabelas</i>	<i>xix</i>
<i>Nomenclatura</i>	<i>xxiii</i>
1 Introdução	1
2 Fenómeno de Reversão da Brancura	5
2.1 Componentes da Pasta e Reversão da Brancura	5
2.1.1 Lenhina	5
2.1.2 Polissacarídeos	8
2.1.3 Ácido Hexenurónico.....	12
2.1.4 Extractáveis	14
2.1.5 Iões Metálicos.....	16
2.2 Factores Processuais e Reversão da Brancura	17
2.2.1 Matéria-Prima.....	18
2.2.2 Cozimento <i>Kraft</i>	19
2.2.3 Branqueamento	21
3 Materiais e Métodos	29
3.1 Sequências e Estágios de Branqueamento	29
3.2 Preparação das Amostras para o Estudo do Efeito da Carga de Dióxido de Enxofre	37
3.3 Preparação das Folhas Laboratoriais para o Estudo do Efeito do pH do Extracto Aquoso	37
3.4 Preparação das Amostras de Pasta para Identificação de Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular	38
3.5 Métodos de Caracterização das Amostras Laboratoriais	39
4 Resultados e Discussão	53
4.1 Factores Processuais – Sequência DEDD	54
4.1.1 Estágio D ₀	54
4.1.2 Estágio de Extracção Alcalina Reforçado com Peróxido de Hidrogénio	75
4.1.3 Estágio D ₂	82
4.1.4 Carga de Dióxido de Enxofre.....	85
4.1.5 pH do Extracto Aquoso da Pasta Final	85
4.2 Estágio Final com Peróxido de Hidrogénio – Sequência DEDP	88
4.3 Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular e a Reversão da Brancura	97
5 Conclusões	115
Trabalho Futuro	117
<i>Bibliografia</i>	<i>119</i>
<i>Apêndice I – Ensaio de Repetibilidade</i>	<i>131</i>
<i>Apêndice II – Resultados Experimentais</i>	<i>134</i>

Lista de Figuras

Figura 1.1: Reversão da brancura ao longo do ciclo produtivo da pasta e no processo de transformação do papel.....	2
Figura 2.1: Estrutura química das unidades precursoras envolvidas na síntese da lenhina (adaptado de Sjöström, 1981).....	6
Figura 2.2: Representação simplificada das ligações mais frequentes na estrutura da lenhina (adaptado de Sjöström, 1981).....	6
Figura 2.3: Esquema dos mecanismos que levam à reversão da brancura de pastas TCF durante o seu tratamento térmico (adaptado de Beyer <i>et al.</i> , 1999).....	8
Figura 2.4: Estrutura da molécula de celulose (adaptado de Sjöström, 1981).	9
Figura 2.5: Estrutura abreviada da glucuronoxilana de <i>E. globulus</i> Labill (adaptado de Evtuguin <i>et al.</i> , 2003). Legenda: Xylp - xilopirranose; Ac - grupo acetilo; Me-GlcpA - ácido 4- <i>O</i> -metil- α -D-glucopiranosilurónico; Galp - galactopirranose, GalpA - ácido galacturónico; Glcp - glucopirranose; Rhap - raminopirranose.....	10
Figura 2.6: Mecanismo proposto para o envelhecimento térmico de pastas branqueadas na presença de ar (adaptado de Theodor e Marraccini, 1963).....	11
Figura 2.7: Mecanismo proposto para a formação do ácido hexenurónico (adaptado de Clayton, 1963).....	12
Figura 2.8: Mecanismo proposto para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana (adaptado de Teleman <i>et al.</i> , 1996).....	13
Figura 2.9: Coeficiente específico de absorção da luz (k) em função do tempo de envelhecimento a 60 °C. A seta indica o efeito positivo da lavagem no decréscimo do valor de k da pasta (adaptado de Gellerstedt e Dahlman, 2003).....	15
Figura 2.10: Factores que afectam a estabilidade da brancura da pasta (adaptado de Forsskåhl, 2000).	17

Figura 2.11: Evolução do teor de HexA na pasta e da concentração de alcali no licor negro durante o cozimento <i>kraft</i> de Pinheiro de incenso (resinosa) e de Bordo (folhosa) – adaptado de Chai <i>et al.</i> , 2001.	20
Figura 2.12: Reversão da brancura de uma pasta <i>kraft</i> de folhosa num estágio D ₀ . FK é o factor kappa, isto é, a razão entre a percentagem de dióxido de cloro, como cloro activo, e o índice kappa da pasta crua (adaptado de Savoie e Tessier, 2001).	22
Figura 2.13: Brancura da pasta após o estágio D _{HT} (95 °C; pH=2,5) para diferentes tempos de reacção (adaptado de Eiras e Colodette, 2003). O factor kappa é definido como sendo a razão entre a percentagem de dióxido de cloro e o índice kappa da pasta crua.	25
Figura 2.14: Perda de brancura da pasta em função do pH.	27
Figura 3.1: Montagem experimental para a produção de dióxido de cloro.	30
Figura 3.2: Esquema do procedimento experimental para estudar o efeito dos compostos orgânicos de baixo peso molecular na reversão da brancura.	38
Figura 3.3: Processos de envelhecimento da pasta para determinação da sua reversão da brancura.	46
Figura 3.4: Evolução da brancura da pasta com o pH da suspensão.	49
Figura 4.1: Perfil de brancura das pastas após o estágio D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	56
Figura 4.2: Perfil do coeficiente específico de absorção de luz das pastas após o estágio D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	57
Figura 4.3: Perfil do índice kappa das pastas após o estágio D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	58
Figura 4.4: Perfil do teor de lenhina das pastas após o estágio D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	59
Figura 4.5: Perfil do teor de HexA nas pastas após o estágios D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	60
Figura 4.6: Índice kappa das pastas após os estágios D ₀ e E ₁ da sequência de referência e das sequências I e II.	63

Figura 4.7: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e nas sequências I e II.	63
Figura 4.8: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz da pasta à saída do estágio D ₀ para a sequência de referência e sequências I e II.	65
Figura 4.9: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz da pasta à saída dos estágios D ₂ para a sequência de referência e sequências I e II.	65
Figura 4.10: Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios D ₀ e D ₂ para a sequência de referência e sequências I e II.	66
Figura 4.11: Reversão da brancura das pastas obtidas a partir da sequência de referência e das sequências I e II.	66
Figura 4.12: Ganho de brancura em função da taxa de deslenhificação da pastas cruas A (índice kappa: 12,05) e B (índice kappa: 12,77) submetidas a diferentes estágios D ₀ .	68
Figura 4.13: Brancura da pasta final em função da carga de dióxido de cloro, como cloro activo, adicionada no estágio D ₀ .	69
Figura 4.14: Consumo total do dióxido de cloro (como cloro activo) na sequência D ₀ E ₁ D ₁ D ₂ em função do ganho de brancura da pasta ($\Delta B = B_{\text{Pasta Branca}} - B_{\text{Pasta Crua}}$).	70
Figura 4.15: Reversão da brancura da pasta final em função da carga de dióxido de cloro, como cloro activo, adicionada no estágio D ₀ .	70
Figura 4.16: Índice kappa das pastas no final dos estágios D ₀ e E ₁ da sequência de referência e da sequências III.	73
Figura 4.17: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e na sequência III.	73
Figura 4.18: Reversão da brancura das pastas na sequência de referência e na sequência III.	74
Figura 4.19: Viscosidade intrínseca da pasta à saída dos estágios D ₀ e D ₂ da sequência de referência e da sequência III.	74
Figura 4.20: Índice kappa das pastas à saída dos estágios D ₀ e E ₁ /E _p da sequência de referência e da sequência IV.	76

Figura 4.21: Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios E_1/E_p e D_2 da sequência de referência e da sequência IV.....	77
Figura 4.22: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e na sequência IV..	77
Figura 4.23: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz das pastas à saída do estágio E_1/E_p para a sequência de referência e sequência IV.	78
Figura 4.24: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz das pastas finais para a sequência de referência e sequência IV.....	79
Figura 4.25: Reversão da brancura das pastas finais na sequência de referência e na sequência IV.....	79
Figura 4.26: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e nas sequências V e VI.....	83
Figura 4.27: Reversão da brancura das pastas finais na sequência de referência e nas sequências V e VI.....	83
Figura 4.28: Reversão da brancura das pastas finais em função da temperatura do estágio D_2	84
Figura 4.29: Reversão da brancura da pasta em função do pH da suspensão de pasta – tratamento térmico durante 24 horas a 105 °C (pasta branca C).	86
Figura 4.30: Reversão da brancura da pasta em função do pH da suspensão de pasta – tratamento térmico durante 24 horas a 105 °C (pasta branca D).	87
Figura 4.31: Reversão da brancura de duas pastas <i>kraft</i> de <i>E. globulus</i> obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.	90
Figura 4.32: Teor de grupos carboxilo de duas pastas <i>kraft</i> de <i>E. globulus</i> obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.	90
Figura 4.33: Teor de grupos carbonilo em duas pastas <i>kraft</i> de <i>E. globulus</i> obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.	91
Figura 4.34: Coeficiente específico de absorção da luz das duas pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.....	95

Figura 4.35: Esquema do tratamento aplicado a cada lote de pasta para o estudo do efeito dos compostos de baixo peso molecular na reversão da brancura.	97
Figura 4.36: Valores de brancura antes e após o envelhecimento acelerado das pastas pré-extraídas/lixiadas.	98
Figura 4.37: Valores do PC _{Total 1} para cada uma das pastas analisadas - pasta tal qual, pasta pré-extraída com diclorometano, pasta pré-extraída com acetona e pasta pré-lixiada com água.	99
Figura 4.38: Valores de brancura da pasta envelhecida após extracção/lixiacção com solventes.	100
Figura 4.39: Valores do PC _{Total 2} para cada uma das pastas analisadas - pasta tal qual, pasta extraída com diclorometano, pasta extraída com acetona e pasta lixiada com água.	101
Figura 4.40: PC _{Total 2} em função da massa de extracto, em mg/g pasta seca, obtida no processo de extracção/lixiacção da pasta tal qual envelhecida.	102
Figura 4.41: Cromatograma do extracto em diclorometano da pasta antes do envelhecimento acelerado.	103
Figura 4.42: Cromatograma do extracto em diclorometano da pasta tal qual após envelhecimento acelerado.	103
Figura 4.43: Espectro de massa do derivado TMS do ácido hexadecanóico.	105
Figura 4.44: Espectro de massa do derivado TMS do β -Sitosterol.	106
Figura 4.45: Espectro de massa do derivado TMS do ácido 24-hidroxitetraacosanóico.	107
Figura 4.46: Espectro de massa do derivado TMS do 1-octacosanol.	108
Figura 4.47: Estruturas dos principais derivados do β -Sitosterol formados durante o branqueamento de uma pasta <i>kraft</i> de <i>E. globulus</i>	108
Figura 4.48: Cromatograma do extracto em acetona da pasta antes do envelhecimento acelerado.	110
Figura 4.49: Cromatograma do extracto em acetona da pasta tal qual após envelhecimento acelerado.	110

Figura 4.50: Cromatograma do extracto em água da pasta antes do envelhecimento acelerado (PI – Padrão Interno). 112

Figura 4.51: Cromatograma do extracto em água da pasta tal qual após envelhecimento acelerado (PI – Padrão Interno). 113

Lista de Tabelas*

Tabela 2.1: Caracterização da reversão da brancura em pastas <i>kraft</i> industriais de bétula (adaptado de Chirat e La Chapelle, 1999).	21
Tabela 2.2: Consumo de reagentes no branqueamento de uma pasta <i>kraft</i> de eucalipto até 89,0 % de brancura ISO e características da pasta final.	23
Tabela 3.1: Caracterização química das pastas cruas utilizadas nos ensaios laboratoriais.	29
Tabela 3.2: Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro (D) e de extracção alcalina (E) na sequência de branqueamento de referência. Na realização da sequência de referência foi utilizada a pasta crua B.	32
Tabela 3.3: Condições operatórias dos estágios das sequências de branqueamento. Na realização destas sequências foi utilizada a pasta crua B.	34
Tabela 3.4: Condições de operação do estágio de extracção alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio.	36
Tabela 3.5: Condições de operação do estágio de peróxido de hidrogénio.	36
Tabela 3.6: Condições de operação do estágio com dióxido de enxofre.	37
Tabela 3.7: Métodos de análise aplicados para determinar algumas das propriedades químicas das pastas laboratoriais.	44
Tabela 3.8: Métodos de análise aplicados para determinar as propriedades papeleiras das pastas.	45
Tabela 3.9: Compostos residuais analisados nos filtrados dos estágios D e P.	49
Tabela 4.1: Condições de operação utilizadas nos ensaios laboratoriais para estudar o fenómeno de reversão da brancura no estágio D ₀	55
Tabela 4.2: Perfis de concentração de dióxido de cloro (como cloro activo) e de cloro (Cl ₂) nos filtrados obtidos no estágio D ₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.	57

* Não estão incluídas as tabelas em apêndice.

Tabela 4.3: Taxa de deslenhificação das pastas submetidas a um estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.....	60
Tabela 4.4: Decréscimo no teor de HexA nas pastas submetidas a um estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C e o respectivo pH nos filtrados.....	61
Tabela 4.5: Consumo global de dióxido de cloro e temperatura no estágio D_0 para a sequência de referência e sequências I e II.....	62
Tabela 4.6: Ganho de brancura em cada um dos estágios das sequências estudadas.....	64
Tabela 4.7: Condições de operação do estágio D_0 da sequência $D_0E_1D_1D_2$	69
Tabela 4.8: Consumo global de dióxido de cloro e carga de ácido sulfúrico aplicada no estágio D_0 para a sequência de referência e sequência III.....	72
Tabela 4.9: Valores de pH no filtrado à saída dos estágios D_0	72
Tabela 4.10: Consumo global de dióxido de cloro e cargas de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio aplicadas no estágio de extracção alcalina na sequência de referência e na sequência IV.....	76
Tabela 4.11: Teor de lenhina residual nas pastas finais obtidas a partir da sequência de referência e da sequência IV.....	80
Tabela 4.12: Custo unitário dos reagentes dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio (base: 1.º semestre de 2005, mercado nacional).....	81
Tabela 4.13: Custo total dos reagentes na sequência de referência e na sequência IV.....	81
Tabela 4.14: Consumo de reagentes na sequência de referência e nas sequências V e VI.....	82
Tabela 4.15: Carga de reagentes aplicada no último estágio das sequências DEDD e DEDP.....	89
Tabela 4.16: Brancura das pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP... ..	89
Tabela 4.17: Valores para os teores de lenhina e de HexA nas pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.....	91
Tabela 4.18: Viscosidade intrínseca das pastas <i>kraft</i> ECF obtidas a partir de diferentes sequências de branqueamento, DEDD e DEDP.....	92

Tabela 4.19: Valores do pH do extracto aquoso (a frio) das pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.	92
Tabela 4.20: Propriedades papeleras das pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP para 0 e 1500 rotações PFI.	93
Tabela 4.21: Custo dos reagentes aplicados nos últimos estágios das sequências DEDD e DEDP.	96
Tabela 4.22: Valores dos rendimentos ($m_{\text{extracto}}/m_{\text{pasta}}$) das extracções e da lixiviação em base de pasta seca antes do processo de envelhecimento acelerado.	98
Tabela 4.23: Valores dos rendimentos ($m_{\text{extracto}}/m_{\text{pasta}}$) das extracções e da lixiviação em base de pasta seca após o processo de envelhecimento acelerado.	100
Tabela 4.24: Compostos identificados no extracto em diclorometano da pasta antes e após envelhecimento.	104
Tabela 4.25: Compostos identificados no extracto em acetona da pasta antes e após envelhecimento.	111

Nomenclatura

A	lavagem ácida
AOX	compostos organo-halogenados adsorvíveis (<i>Adsorbable Organic Halogens</i>)
B	brancura ISO
[Cl ₂]	concentração de cloro
[ClO ₂]	concentração de dióxido de cloro
C	estágio com cloro
CV	coeficiente de variação
D	estágio de dióxido de cloro
DCM	diclorometano
D _{HT}	estágio DUALD TM
DP	desvio padrão
D ₀	estágio de deslenhificação com dióxido de cloro
D ₁	primeiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro
D ₂	segundo estágio de branqueamento com dióxido de cloro
E	estágio de extracção alcalina
ECF	ausência de cloro elementar (<i>Elemental Chlorine Free</i>)
E _O	estágio de extracção alcalina reforçada com oxigénio
E _{OP}	estágio de extracção alcalina reforçada com oxigénio e peróxido de hidrogénio
E _P	estágio de extracção alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio
E ₁	primeiro estágio de extracção alcalina
G	unidades do tipo guaiaçilo
H	unidade do tipo <i>p</i> -hidroxifenilo
HexA	ácido hexenurónico
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
k	coeficiente específico de absorção da luz
M	molaridade
n. d.	não determinado

O	estágio com oxigénio
P	estágio com peróxido de hidrogénio
PC number	<i>Post-Color number</i>
PFI	designação de um refinador laboratorial
PO	estágio com peróxido de hidrogénio pressurizado
p. s.	pasta seca
Q	estágio quelante
RMN de ^{13}C	ressonância magnética nuclear de carbono 13
S	unidades do tipo seringilo
s	coeficiente específico de dispersão da luz
T	temperatura
t	tempo
tAD	toneladas secas ao ar (<i>air dry</i>), unidade de medida da produção de pasta
TCF	ausência de compostos de cloro (<i>Totally Chlorine Free</i>)
TMS	trimetilsililado
V	volume
Z	estágio com ozono

Símbolos Gregos

Δ	variação de uma grandeza
----------	--------------------------

1 Introdução

A capacidade mundial de produção de pastas *kraft* de eucalipto branqueadas tem vindo a aumentar, sobretudo devido à contribuição de países como o Brasil. A elevada capacidade nominal instalada neste país associada aos menores custos de produção do mercado mundial criam restrições aos pequenos produtores, entre os quais Portugal. São estas restrições na competição com os grandes produtores mundiais que fizeram com que a pasta de *Eucalyptus globulus* nacional fosse direccionada para segmentos de mercado que valorizem as suas aptidões específicas ou fosse integrada na produção nacional de papéis especiais, o que apresenta vantagens competitivas. Assim, o factor qualidade permite a diferenciação e garante a Portugal uma posição importante no mercado mundial da pasta e papel.

De entre os vários parâmetros que permitem avaliar a aptidão papelreira de uma pasta, o presente trabalho irá focar a estabilidade da brancura em pastas *kraft* branqueadas de *E. globulus* nacional.

A brancura da pasta é uma medida da luz reflectida na região do visível, mais especificamente no comprimento de onda de 457 nm (grau de brancura ISO), por um conjunto de folhas suficientemente espesso para ser opaco (determinação segundo a norma ISO 2470-1999). Assim, a extensão do branqueamento mede-se pelo aumento da reflectância da luz pela pasta, designada por factor de reflectância difusa no azul, sendo a estabilidade da sua brancura normalmente avaliada em termos de reversão da brancura. A reversão da brancura enquanto processo, não é mais do que a perda da brancura de uma pasta sob determinadas condições ambiente. O processo de reversão pode ser desencadeado por via térmica ou por exposição à luz e implica a formação de estruturas cromóforas. Estas estruturas são capazes de absorver luz na região do ultra-violeta ou visível, conferindo cor à pasta e, consequentemente, diminuindo a sua brancura.

A reversão da brancura de uma pasta comercial pode ocorrer durante o seu processo de secagem, armazenamento e transporte até ao cliente final ou durante o processo de transformação do papel, como é o caso do papel decorativo destinado à produção de laminados aplicados, nomeadamente, no fabrico de mobiliário (Figura 1.1).

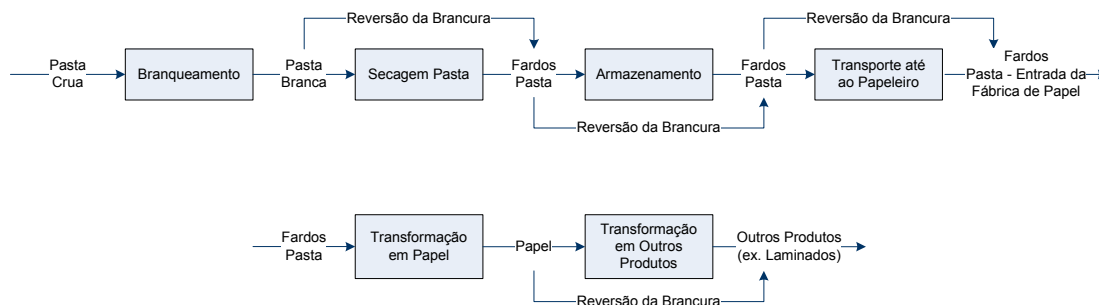


Figura 1.1: Reversão da brancura ao longo do ciclo produtivo da pasta e no processo de transformação do papel.

No que diz respeito ao processo de secagem da pasta, importa referir que os novos processos utilizam temperaturas mais elevadas devido à redução do tempo de secagem, o que potencia a ocorrência do fenómeno de reversão da brancura. Deste modo, o processo de secagem conduz a uma diminuição da brancura da pasta relativamente ao seu valor após o processo de branqueamento. A perda de brancura pode ainda ocorrer durante o armazenamento e o transporte da pasta se as condições ambiente, luz, humidade e temperatura forem propícias para desencadear as reacções que conduzem à reversão da brancura. A questão do transporte é sobretudo importante para os produtores de pasta que exportam para outros continentes. É o caso dos produtores de pasta brasileiros, que nos últimos anos têm demonstrado muito interesse pelo tema da reversão da brancura em pastas *kraft* branqueadas de eucalipto, como se pode constatar pelo número de trabalhos publicados nesta área (Colodette *et al.*, 2003; Costa *et al.*, 2003; Eiras *et al.*, 2003; Eiras e Colodette, 2003; Eiras e Colodette, 2001; Gomide *et al.*, 2000; Santos *et al.*, 2000). Todas as situações anteriormente descritas resultam numa perda de brancura entre o produto final do processo de produção de pasta e a matéria-prima do processo de produção de papel. No caso particular dos produtores de papéis de impressão e escrita, quanto maior for o valor da brancura da pasta à entrada do processo de produção de papel, menor é a quantidade de branqueadores ópticos (*Optical Brightening Agents*) que é necessário adicionar para atingir uma determinada brancura final, o que se traduz em menores custos de produção. Para além disso, o aumento na procura de produtos *premium* no sector dos papéis de impressão e escrita, dos quais se destacam os papéis para impressão de fotografia, tornam as questões relacionadas com a brancura ainda mais pertinentes.

Além da brancura da pasta, a sua estabilidade é também um parâmetro cada vez mais relevante na transformação de alguns tipos de papel. Como exemplo, referiu-se o papel decorativo destinado à produção de laminados, que após o estágio de impregnação com resina passa numa estufa de secagem entre 105 °C e 150 °C. Se a estabilidade da brancura da pasta, que constitui em média 60 % deste papel (Santos, 2002), for baixa ou significativamente variável entre diferentes lotes, a qualidade do laminado final é adulterada.

Neste contexto, o produtor de pasta deve possuir um conhecimento e controlo do processo rigorosos e conhecer as relações causa-efeito entre as variáveis processuais e os parâmetros de qualidade da pasta. Desta forma, conseguirá produzir uma pasta com a qualidade pretendida e cuja variabilidade é reduzida.

Face ao exposto, torna-se claro que para a indústria de pasta interessa sobretudo interpretar o fenómeno de reversão da brancura induzido por via térmica. Assim, o presente trabalho tem como principal objectivo o estudo do fenómeno de reversão da brancura, induzida termicamente, de uma pasta *kraft* de *E. globulus* nacional branqueada através de uma sequência DEDD. A concretização deste objectivo passa, em primeiro lugar, pelo estudo do efeito de algumas das principais variáveis processuais do branqueamento na estabilidade da brancura da pasta final e interpretação do mecanismo de reversão da brancura com base nas características químicas da pasta, recorrendo à literatura especializada disponível. A focalização do estudo é desejável, uma vez que a complexidade do fenómeno de reversão da brancura exige que cada caso seja analisado individualmente. Relativamente à estabilidade da brancura da pasta obtida a partir da sequência $D_0E_1D_1D_2$ pretende-se em particular:

- estudar os efeitos da temperatura e da carga de reagentes do primeiro estágio de deslenhificação com dióxido de cloro, D_0 ;
- analisar o impacto que tem a aplicação de peróxido de hidrogénio no estágio de extracção alcalina em conjunto com a diminuição da carga de dióxido de cloro nos estágios oxidantes D_1 e D_2 ;
- verificar os efeitos do aumento da temperatura do último estágio com dióxido de cloro, D_2 ;
- estudar o efeito da adição de dióxido de enxofre à pasta no final do branqueamento;
- determinar a influência do pH do extracto aquoso da pasta final;

- avaliar a contribuição de alguns dos compostos de baixo peso molecular presentes na pasta.

O presente trabalho inclui ainda a comparação entre as sequências DEDD e DEDP no que diz respeito à estabilidade da brancura e às propriedades papeleras da pasta final.

O trabalho experimental foi realizado nos laboratórios de três instituições: Fábrica de Cacia do Grupo Portucel Soporcel, RAIZ – Instituto de Investigação da Floresta e Papel e Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Relativamente à organização deste documento escrito, e após esta breve introdução, apresenta-se no segundo capítulo, intitulado “Fenómeno da Reversão da Brancura”, uma resenha bibliográfica sobre os parâmetros que afectam a estabilidade da brancura de uma pasta química. Este capítulo é constituído por duas secções. A primeira aborda a contribuição dos principais componentes da pasta para a reversão da sua brancura e na segunda secção são descritos alguns dos factores processuais que podem afectar a estabilidade da brancura da pasta.

O terceiro capítulo é dedicado à componente experimental do trabalho. Neste, estão especificadas as matérias-primas utilizadas e referenciados os diversos procedimentos experimentais desenvolvidos. Por fim são descritos os métodos de caracterização química e física das pastas e dos filtrados obtidos em laboratório.

No quarto capítulo apresentam-se e discutem-se os resultados experimentais obtidos, sendo o capítulo dividido em três secções. A primeira estuda o efeito das principais variáveis do branqueamento através de uma sequência DEDD na reversão da brancura da pasta final. A segunda secção tem por finalidade comparar pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP, em termos de propriedades ópticas, estruturais e de resistência mecânica. Na terceira e última secção é analisada a contribuição dos compostos de baixo peso molecular no processo de reversão da brancura.

No quinto capítulo resumem-se as principais conclusões, que foram sendo retiradas ao longo da discussão dos resultados e formulam-se algumas sugestões de trabalho futuro.

2 Fenómeno de Reversão da Brancura

No presente capítulo efectua-se uma revisão bibliográfica sobre os parâmetros que afectam a estabilidade da brancura de uma pasta química e, de acordo com os objectivos propostos neste trabalho, aborda essencialmente o processo de reversão da brancura induzido por via térmica.

2.1 Componentes da Pasta e Reversão da Brancura

A reversão da brancura de uma pasta química branqueada pode ser atribuída à sua natureza química. Assim, a presença de componentes como a lenhina residual, lenhina precipitada, grupos oxidados na celulose, hemiceluloses e ácido hexenurónico, extractáveis e metais podem afectar a estabilidade da brancura da pasta.

2.1.1 Lenhina

A lenhina é o terceiro componente mais abundante nas células da madeira, variando a sua composição entre 20 a 28 % para as folhosas (Sjöström, 1981). No caso específico da madeira de *E. globulus* nacional, o teor de lenhina pode variar entre 19 a 22 % (Jorge, 1994). Este componente confere rigidez à parede das células e permite mantê-las ligadas, sendo a sua remoção um dos objectivos dominantes nos processos de produção de pasta para papel. No entanto, dada a sua complexidade, muitos aspectos químicos e estruturais da lenhina não estão ainda completamente esclarecidos. Contudo, considera-se que a lenhina é um heteropolímero aromático reticulado, com elevada massa molecular e com uma estrutura tridimensional irregular constituída por unidades derivadas do fenilpropano. A lenhina resulta de reacções de polimerização e de acoplamento oxidativo entre os seus precursores biossintéticos: álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 2.1).

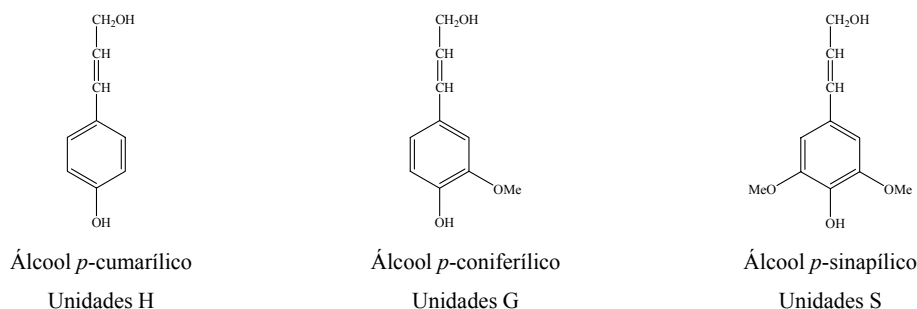


Figura 2.1: Estrutura química das unidades precursoras envolvidas na síntese da lenhina (adaptado de Sjöström, 1981).

A predominância de uma estrutura precursora sobre as restantes determina o tipo de lenhina, afecta as características da madeira e a eficiência do processo de produção de pasta para papel (Yokoi *et al.*, 2001; Yokoi *et al.*, 1999; David *et al.*, 1991).

Durante a biossíntese estabelecem-se ligações intermoleculares entre os precursores que originam ligações éter alquil-arílico (as mais favoráveis termodinamicamente) e estruturas condensadas (ligações carbono-carbono entre anéis aromáticos, ligações éter entre anéis aromáticos, ligações carbono-carbono entre um anel aromático e a cadeia lateral de unidades adjacentes). A Figura 2.2 ilustra algumas das ligações mais comuns entre unidades de fenilpropano.

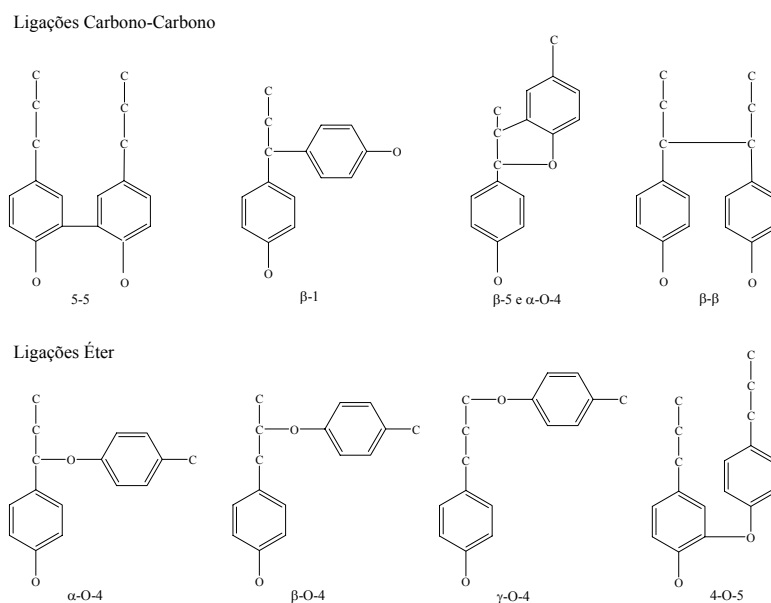


Figura 2.2: Representação simplificada das ligações mais frequentes na estrutura da lenhina (adaptado de Sjöström, 1981).

Nas folhosas, as unidades que se repetem na molécula de lenhina são predominantemente núcleos seringilo (S) e guaiacilo (G), numa razão S/G que pode variar entre 1:4 e 2:1 (Sjöström, 1981). No caso específico do *E. globulus* nacional, a proporção relativa das unidades estruturais H:G:S obtida por RMN de ^{13}C é 1:14:84 (Pinto *et al.*, 2004), tendo sido atribuída ao baixo valor da razão S/G (6:1), a que está associado um menor grau de condensação, a maior facilidade de deslenhificação do eucalipto nacional, relativamente a outras espécies de folhosas.

O papel da lenhina no processo de reversão da brancura tem sido sobretudo estudado para pastas de alto rendimento, sendo a maioria dos trabalhos recentemente publicados referentes ao processo de reversão por exposição à luz. Quanto à reversão por via térmica, diferentes opiniões foram emitidas sobre os seus mecanismos. Alguns autores sugerem que os mecanismos de reversão induzida por via térmica ou por exposição à luz são similares e envolvem normalmente reacções com a lenhina (Gellerstedt e Pettersson, 1980; Gellerstedt *et al.*, 1983). Outros investigadores defendem que os mecanismos são diferentes e que, muito provavelmente, envolvem os polissacarídeos da pasta (Polcin e Rapson, 1971; Holmbom *et al.*, 1992; Ficher *et al.*, 1995; Tylli *et al.*, 1997; Beyer *et al.*, 1999; Chirat e La Chapelle, 1999).

Gellerstedt *et al.* (1983) referenciaram estudos sobre a oxidação da lenhina onde é evidenciado que ambos os mecanismos de reversão (exposição à luz ou térmico) envolvem a formação de radicais fenoxilo. Estes radicais são formados por via térmica a partir de reacções directas entre fenóis e o oxigénio atmosférico e são posteriormente transformados em quinonas por acção do oxigénio e da água. Durante o tratamento térmico, as estruturas fenólicas do tipo catecol e hidroquinona são também rapidamente convertidas, via radicais fenoxilo, nas respectivas quinonas por acção do oxigénio (Gellerstedt *et al.*, 1983). As quinonas, para além de se poderem formar durante o tratamento térmico, podem também estar presentes na pasta no final do branqueamento, uma vez que a maioria dos reagentes podem levar à formação deste tipo de estruturas cromóforas (Zawadzki *et al.*, 1998).

Holmbom *et al.* (1992) verificaram que a exposição à luz de amostras de pasta de alto rendimento de abeto provoca principalmente a degradação da lenhina, tendo sido identificados como produtos principais de degradação o ácido vanílico e a vanilina. Beyer *et al.* (1999) também identificaram a presença de vanilina e derivados no extracto de uma

pasta TCF (*Totally Chlorine Free*) previamente submetida a tratamento térmico e concluíram que durante este processo a lenhina residual é degradada, levando à formação de compostos cromóforos. Estas constatações são corroboradas pelos resultados obtidos por Tran (2002), que indicam que o teor de lenhina residual diminui a estabilidade da brancura de uma pasta *kraft* branqueada quando sujeita a tratamento térmico. Beyer *et al.* (1999) concluíram, no entanto, que a reversão por via térmica em pastas branqueadas ocorre fundamentalmente nos polissacarídeos da pasta. Estes autores resumiram no esquema apresentado na Figura 2.3 as conclusões obtidas no seu estudo, salientando que alguns dos passos indicados são, por enquanto, hipotéticos.

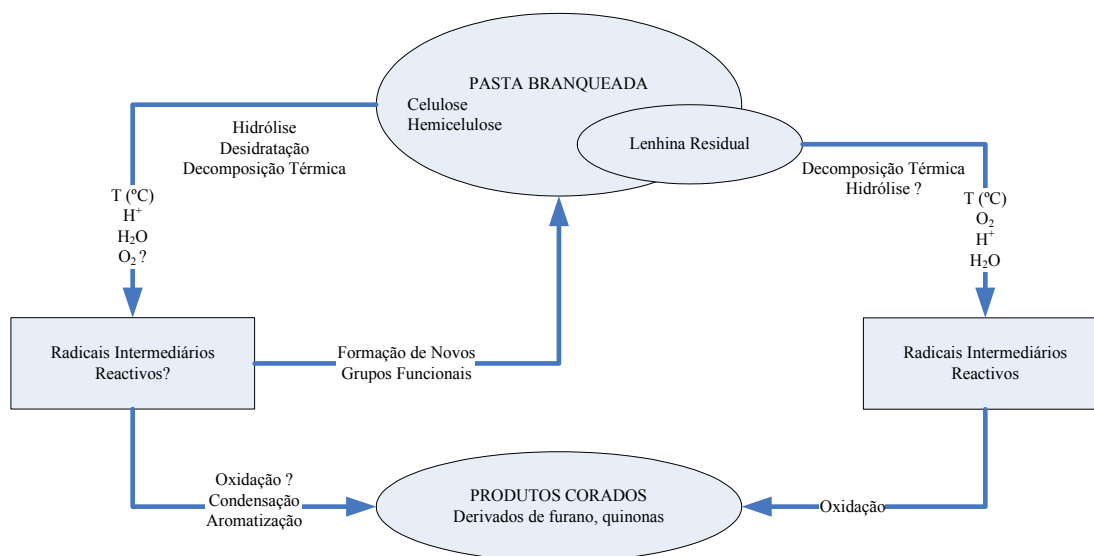


Figura 2.3: Esquema dos mecanismos que levam à reversão da brancura de pastas TCF durante o seu tratamento térmico (adaptado de Beyer *et al.*, 1999).

O esquema da Figura 2.3 revela a complexidade dos mecanismos envolvidos no fenómeno de reversão da brancura por tratamento térmico.

2.1.2 Polissacarídeos

A celulose é um polímero linear formado por monómeros de β -D-glucopiranoose, ligados entre si por ligações glicosídicas entre os carbonos C1 e C4 de duas unidades adjacentes. A

unidade estrutural que se repete na molécula de celulose contém duas moléculas de glucose orientadas espacialmente de forma diferente e designa-se por celobiose (Figura 2.4).

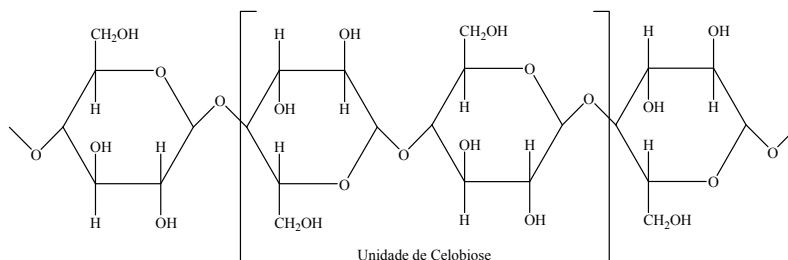


Figura 2.4: Estrutura da molécula de celulose (adaptado de Sjöström, 1981).

As hemiceluloses são, na sua grande maioria, heteropolissacarídeos e apresentam uma estrutura amorfa, com cadeias muito ramificadas. Estes polissacarídeos são constituídos por várias unidades de diferentes açúcares, que podem ser genericamente agrupados em pentoses (β -D-xilose ou α -L-arabinose), hexoses (β -D-glucose, β -D-manose ou α -D-galactose), ácidos urónicos (ácido β -D-glucurónico, ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico ou ácido α -D-galacturónico) e desoxi-hexoses (α -L-raminose ou α -L-fucose).

A composição e a estrutura química das hemiceluloses diferem entre classes, espécies e ainda ao longo da árvore. Assim, as hemiceluloses mais abundantes nas folhosas são as O-acetil-4-O-metilglucurono- β -D-xilanas, vulgarmente designada por glucuronoxilanas ou simplesmente xilanas.

Shatalov *et al.* (1999) identificaram uma glucuronoxilana na madeira do *E. globulus* com uma estrutura pouco convencional para uma folhosa, composta por galactose, ácido glucurónico e xilose na proporção de 1:3:30. Os resultados obtidos pelos autores revelaram que o polissacarídeo é uma galacto-4-O-metil-D-glucuronoxilana. Recentemente, Evtuguin *et al.* (2003) verificaram que existem unidades galactosídicas e glucosídicas ligadas ao ácido glucurónico (Figura 2.5), podendo aquelas constituir pontos de ligação a outros polissacarídeos na parede celular.

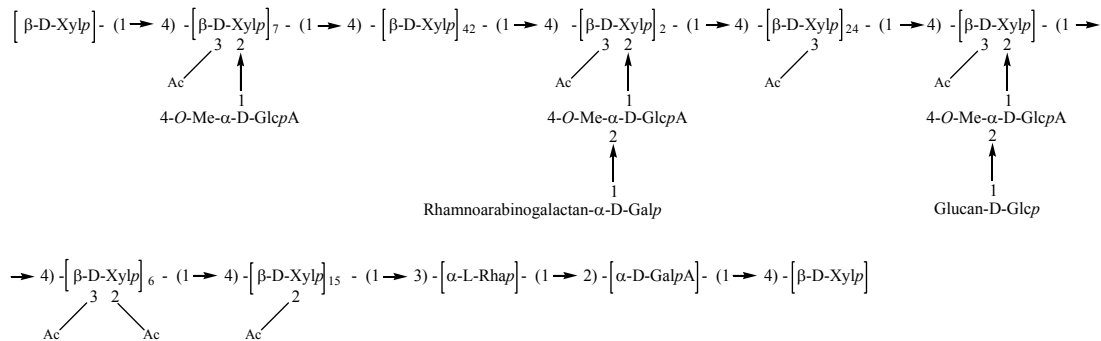


Figura 2.5: Estrutura abreviada da glucuronoxilana de *E. globulus* Labill (adaptado de Evtuguin *et al.*, 2003). Legenda: Xylp - xilopirranose; Ac - grupo acetilo; Me-GlcpA - ácido 4-*O*-metil- α -D-glucopiranosilurónico; Galp - galactopirranose, GalpA - ácido galacturónico; Glcp - glucopirranose; Rhap - raminopirranose.

A maior estabilidade em meio alcalino da glucuronoxilana do *E. globulus*, face a outras folhosas, pode ser justificada pela sua estrutura. O ácido glucurónico ligado ao carbono da posição 2 da xilopirranose dificulta a transposição do grupo carbonilo para esta posição e, consequentemente, dificulta a reacção de *peeling*. Por outro lado, a galactose e glucose ligadas ao ácido glucurónico podem constituir fontes de ligação a outros polissacarídeos na parede celular, estabilizando a xilana em meio alcalino.

A presença de grupos oxidados nos polissacarídeos da pasta afecta a estabilidade da sua brancura (Theodor e Marraccini, 1963; Sjöström e Eriksson, 1968; Gurnagul *et al.*, 1993; Chirat e La Chapelle, 1999). Theodor e Marraccini (1963) propuseram um mecanismo para a reversão da brancura em pastas branqueadas submetidas a um processo de envelhecimento térmico na presença de ar. Os autores sugeriram que ocorre uma oxidação directa do grupo aldeído terminal dos polissacarídeos por acção do oxigénio molecular com formação de grupos perácido. Estes últimos podem reagir com algumas das unidades da cadeia do polissacarídeo provocando a desidrogenação nas posições C2 e C3 e consequente aparecimento de estruturas insaturadas. Assim, formam-se grupos cromóforos do tipo enodiol em determinadas unidades da cadeia e os grupos perácido são convertidos em grupos carboxílicos. Os grupos perácido residuais contribuem para o teor de peróxido de hidrogénio encontrado experimentalmente em pastas envelhecidas na presença de ar (Theodor e Marraccini, 1963). A Figura 2.6 ilustra o mecanismo proposto por Theodor e Marraccini (1963) para o envelhecimento térmico de pastas branqueadas na presença de ar.

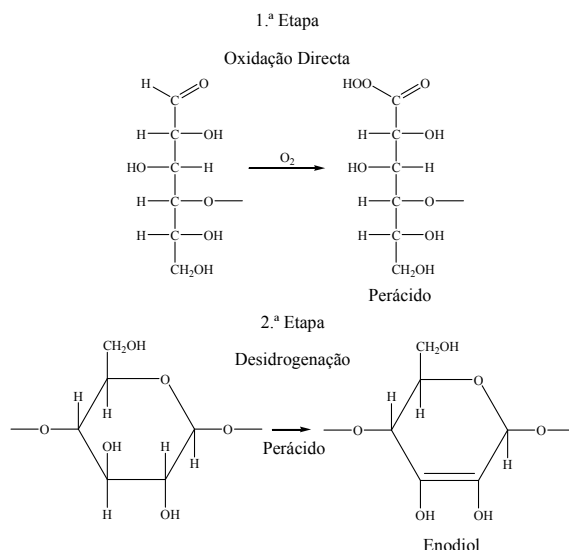


Figura 2.6: Mecanismo proposto para o envelhecimento térmico de pastas branqueadas na presença de ar (adaptado de Theodor e Marraccini, 1963).

Chirat e La Chapelle (1999) introduziram selectivamente grupos oxidados na celulose de pastas químicas branqueadas e submeteram-nas a um processo de envelhecimento térmico. Os autores concluíram que a presença de grupos carbonilo e carboxilo afectam a estabilidade da brancura da pasta, sendo o efeito mais ou menos pronunciado consoante a posição destes grupos funcionais na molécula de celulose. Há ainda autores que falam em efeito sinérgico entre grupos carbonilo e carboxilo, tendo sido referido que a influência do grupo carbonilo na estabilidade da brancura de pastas *kraft* branqueadas pode ser praticamente negligenciável na ausência de grupos carboxilo (Sjöström e Eriksson, 1968). Beyer *et al.* (1999) observaram a formação de compostos de baixo peso molecular durante o tratamento térmico de uma pasta TCF e identificaram a presença de compostos derivados de furano. Com base nestes resultados, os autores sugeriram que o processo de envelhecimento térmico de pastas químicas envolve a hidrólise parcial dos polissacarídeos com consequente formação de monossacarídeos, sendo estes últimos convertidos a estruturas oligoméricas de derivados furânicos. De facto, é razoável considerar que o processo de envelhecimento térmico de uma pasta química envolve também reacções de hidrólise, uma vez que a humidade e a presença de grupos ácidos na pasta podem desencadear este tipo de reacção.

Sobre o efeito específico das hemiceluloses na estabilidade da brancura de pastas químicas branqueadas destaca-se o estudo realizado por Buchert *et al.* (1997). Estes autores

estudaram o papel das xilanas no processo de reversão de uma pasta *kraft* branqueada de bétula e observaram que a diminuição do teor de grupos carboxilo na pasta com a remoção das xilanas diminui significativamente a reversão da brancura induzida termicamente, tendo os autores concluído que os ácidos urónicos presentes na pasta participam na reversão da sua brancura.

2.1.3 Ácido Hexenurónico

O grupo ácido hexenurónico (HexA) ligado às xilanas da pasta tem sido considerado um dos responsáveis pela reversão da brancura em pastas químicas branqueadas.

Durante o cozimento *kraft*, o ácido 4-*O*-metilglucurónico nas glucuronoxilanas é parcialmente convertido em ácido hexenurónico (HexA) por eliminação do metanol (Clayton, 1963). A Figura 2.7 ilustra o mecanismo proposto por Clayton (1963) para a formação do ácido hexenurónico.

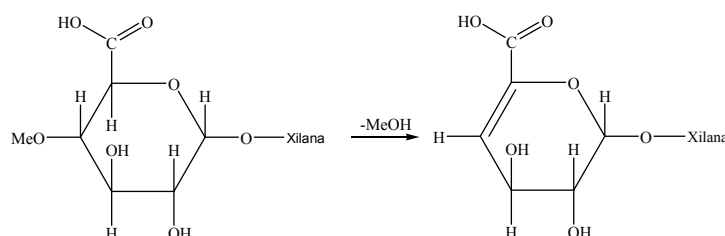


Figura 2.7: Mecanismo proposto para a formação do ácido hexenurónico (adaptado de Clayton, 1963).

O HexA decompõe-se lentamente em condições de alcalinidade e temperaturas elevadas (Johansson e Samuelson, 1977) e não é estável em meio ácido. Durante o cozimento *kraft*, o HexA é formado e pode ser simultaneamente degradado em meio alcalino ou parcialmente eliminado devido à dissolução das xilanas (Gustavsson e Al-Dajani, 2000). A influência das condições de cozimento no teor de HexA na pasta crua é abordada na sub-secção 2.2.2.

Nos diferentes processos de branqueamento, o HexA reage essencialmente com o ozono, dióxido de cloro e ácido peracético (reagentes electrofílicos), o que se traduz num aumento

do consumo destes reagentes. O HexA pode igualmente ser degradado nos estágios de lavagem ácida, A. A Figura 2.8 ilustra o mecanismo proposto por Teleman *et al.* (1996) para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana, com formação do ácido 2-furóico e do ácido 5-formil-2-furano-carboxílico.

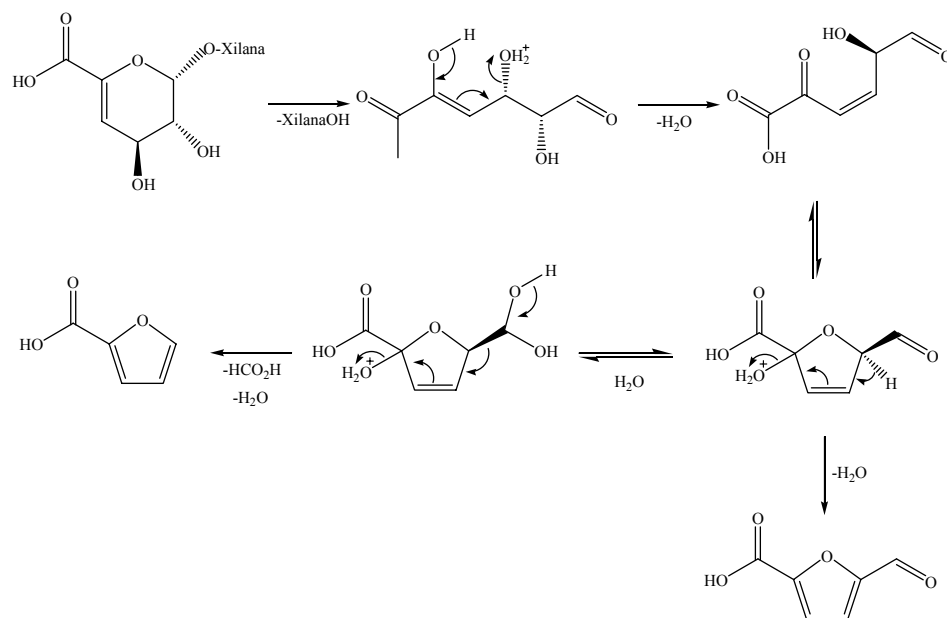


Figura 2.8: Mecanismo proposto para a degradação em meio ácido do HexA ligado à xilana (adaptado de Teleman *et al.*, 1996).

O HexA contribui para a formação de compostos clorados (estágios com dióxido de cloro) e do ácido oxálico (estágios com ozono) (Vuorinen *et al.*, 1997). Os produtos clorados podem contribuir para um aumento dos compostos organoclorados no efluente de branqueamento. Recentemente, Freire *et al.* (2003a, 2003b, 2004), ao analisarem os filtrados de uma sequência de branqueamento utilizando dióxido de cloro e aplicada a pastas *kraft* de *E. globulus* e de bétula, identificaram compostos mono-clorados derivados essencialmente de glucuronoxilanas e que representam uma fracção importante do AOX (*Adsorbable Organic Halogens*) total dos efluentes do branqueamento. O ácido oxálico, por sua vez, é responsável pela formação do oxalato de cálcio. Este último pode precipitar e formar depósitos indesejados na instalação industrial de produção de pasta branca. O HexA afecta também a branqueabilidade das pastas *kraft* (Vuorinen *et al.*, 1997) e a sua degradação durante o tratamento térmico desempenha um papel activo nas reacções de

reversão da brancura da pasta (Granström *et al.*, 2000; Gellerstedt e Dahlman, 2003). Gellerstedt e Dahlman (2003) verificaram que durante o tratamento térmico de uma pasta *kraft* de bétula branqueada são formados compostos idênticos aos obtidos no tratamento térmico do HexA ligado à xilana, sugerindo que o HexA está envolvido em reacções com formação de cor. Além disso, como este ácido é um quelante forte (Gellerstedt e Dahlman, 2003), durante a sua degradação pode ainda ocorrer a libertação de iões de metais de transição, podendo a presença destes potenciar o processo de reversão, como será explicado na sub-secção 2.1.5.

Apesar da remoção selectiva do HexA antes do processo de branqueamento ter *a priori* inúmeros benefícios, conforme acima exposto, importa salientar a sua contribuição significativa para a carga negativa das fibras nas pastas (Laine e Stenius, 1997). A presença de cargas negativas na parede celular é de extrema importância para o *swelling* das fibras e, consequentemente, para a remoção da água na prensagem, refinabilidade da pasta, e para as propriedades ópticas e de resistência do papel.

2.1.4 Extractáveis

Os extractáveis são compostos orgânicos de baixo peso molecular, total ou parcialmente solúveis em solventes orgânicos ou em água. Entre as principais famílias de extractáveis encontram-se os compostos fenólicos, compostos terpénicos e lípidicos (particularmente, ácidos e álcoois gordos, livres e esterificados). Quando presentes em quantidade significativa na madeira, podem acarretar problemas para os processos de cozimento e branqueamento, como por exemplo, a formação de depósitos de *pitch*. Contudo, o cozimento e o branqueamento permitem reduzir o teor de extractáveis nas pastas químicas até níveis muito baixos, o que minimiza os efeitos destes componentes na qualidade da pasta final.

Polcin e Rapson (1971) concluíram, com base em compostos modelo, que os extractáveis, incluindo ácidos resínicos, lenhanos, flavonóides e fenóis, contribuem para o decréscimo da estabilidade da brancura de pastas de alto rendimento. Os autores observaram que a alteração de cor de compostos fenólicos via reacções radicalares é substancialmente incrementada em presença de ácidos gordos insaturados.

Gellerstedt e Dahlman (2003) constataram que a reversão da brancura ocorrida no processo de envelhecimento térmico da pasta pode ser parcialmente eliminada por extracção com água quente. Este efeito é um indicador de que os compostos de baixo peso molecular de natureza hidrofílica pré-existent na pasta ou formados durante o processo podem contribuir para a coloração da pasta. Na Figura 2.9 ilustra-se o efeito da lavagem no coeficiente específico de absorção da luz, k , de uma pasta previamente submetida a um processo de envelhecimento acelerado.

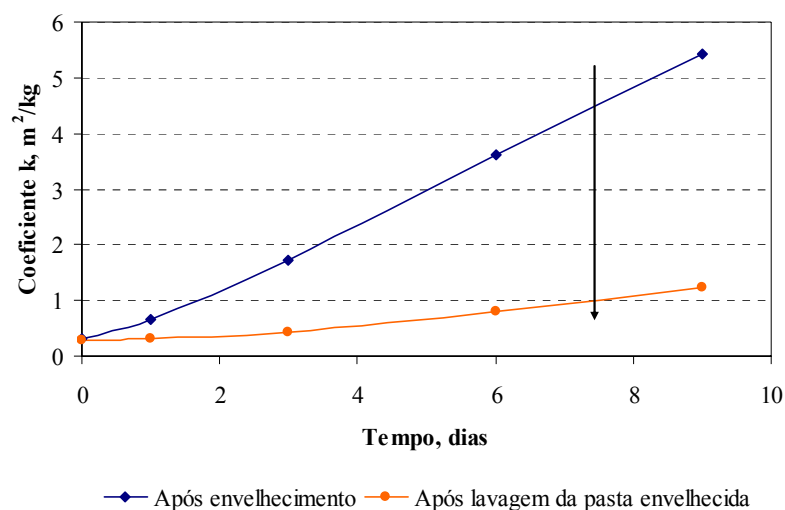


Figura 2.9: Coeficiente específico de absorção da luz (k) em função do tempo de envelhecimento a 60 °C. A seta indica o efeito positivo da lavagem no decréscimo do valor de k da pasta (adaptado de Gellerstedt e Dahlman, 2003).

Gellerstedt e Dahlman (2003) submeteram uma pasta *kraft* branqueada de bétula a um processo de envelhecimento térmico acelerado, seguido de uma extracção com água. A análise do extracto aquoso por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC-MS) revelou a presença de ácidos orgânicos de baixo peso molecular, estando a cor do extracto relacionada com alguns destes compostos. Estes resultados corroboram os obtidos por Theodor e Marraccini (1963) que demonstraram, com base em trabalhos anteriores, que as substâncias coradas formadas durante o processo de reversão da pasta são solúveis em água e que estão relacionadas com a degradação oxidativa das hemiceluloses.

2.1.5 Iões Metálicos

No processo de produção de pasta, os iões metálicos podem ser provenientes da madeira ou da água adicionada ao processo, podem resultar da acumulação de produtos de corrosão ou podem ser ainda introduzidos com os aditivos utilizados no processo produtivo.

Os iões metálicos participam em reacções químicas ou bioquímicas de oxidação-redução. Mesmo quando presentes em pequena concentração, determinados iões são capazes de iniciar reacções redox que desempenham um papel importante na formação de compostos corados na pasta (Gupta, 1970). Falkehag *et al.* (1966) observaram a participação de alguns iões metálicos na formação de cor na pasta crua, como por exemplo o complexo do tipo ferro-catecol. Contudo, os metais podem ser removidos da pasta nos estágios ácidos do branqueamento, o que, em muitos casos, torna o seu efeito na reversão da pasta final pouco significativo.

Segundo Janson e Forsskåhl (1989), os catiões de ferro e de cobre presentes na madeira foram considerados os que mais prejudicam a estabilidade da brancura de uma pasta rica em lenhina. Os autores sugeriram que o efeito nocivo do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ na estabilidade da brancura de pastas ricas em lenhina se deve a reacções do tipo Fenton. Estas reacções formam radicais hidroxilo que, por sua vez, podem oxidar a lenhina e os polissacarídeos. Granström *et al.* (2001) referiram que a explicação dada por Janson e Forsskåhl (1989) pode ser aplicada a pastas *kraft* branqueadas.

Granström *et al.* (2001), ao impregnarem pastas *kraft* de bétula branqueadas com os iões ferroso e férrico, verificaram que a presença de iões Fe^{2+} tem uma maior influência na estabilidade da brancura da pasta do que os iões Fe^{3+} . Resultados similares foram obtidos por outros autores para pastas ricas em lenhina (Janson e Forsskåhl, 1989; Yoon *et al.*, 1999).

Eiras *et al.* (2003) verificaram que para uma pasta *kraft* de eucalipto branqueada os teores de ferro (Fe^{2+} e Fe^{3+}) e cobre não se correlacionaram com a reversão da brancura da pasta e explicam o facto pela remoção de uma fracção muito significativa dos referidos metais durante os estágios ácidos (A, D e Z) de uma sequência ECF (*Elemental Chlorine Free*), sendo a fracção remanescente de importância limitada.

Importa ainda referir que o efeito nefasto dos metais de transição na pasta é pronunciado sobretudo quando as sequências de branqueamento utilizam estágios com oxigénio, ozono

ou peróxido de hidrogénio. A eficiência e a selectividade destes estágios são negativamente afectadas pela presença de metais de transição na pasta. Assim, estes estágios são normalmente antecidos por estágios ácidos (ou lavagem ácida) ou estágios quelantes.

Sundin (2000) concluiu que o teor de metais na pasta crua pode ainda favorecer a precipitação da lenhina *kraft* sobre a superfície da fibra e afectar a branqueabilidade da pasta.

2.2 Factores Processuais e Reversão da Brancura

A estabilidade da brancura de uma pasta é condicionada pela natureza da matéria-prima, processo de produção e armazenamento da pasta (Figura 2.10).

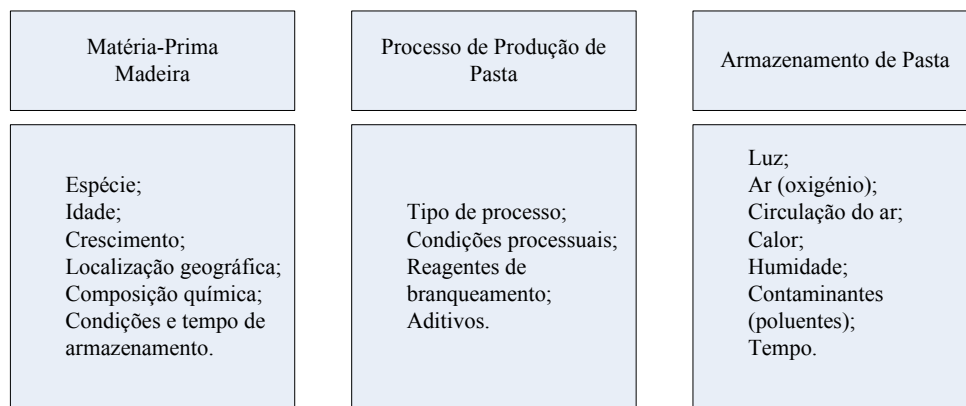


Figura 2.10: Factores que afectam a estabilidade da brancura da pasta (adaptado de Forsskåhl, 2000).

Nesta secção irá ser brevemente abordado o factor matéria-prima e, no que respeita ao processo de produção de pasta, irá ser discutido o efeito do cozimento *kraft* e do branqueamento na estabilidade da brancura da pasta final. Uma vez que o presente trabalho estuda o *E. globulus* nacional, optou-se apenas por coligir os estudos existentes sobre folhosas e em particular sobre a espécie eucalipto. Quando considerado pertinente é feita referência às resinosas.

2.2.1 Matéria-Prima

Estudos publicados sugerem que os mecanismos de reversão dependem da natureza da madeira utilizada na produção de uma pasta (Gullichsen e Söderhjelm, 1984; Heitner, 1996; Forsskåhl, 2000). A variabilidade das características morfológicas, físicas e químicas não é apenas significativa entre árvores de classes, famílias ou espécies botanicamente distintas, mas também entre árvores de uma mesma espécie e ao longo de uma mesma árvore. O trabalho de Colodette *et al.* (2003) é um exemplo de como a variabilidade entre árvores de uma mesma espécie pode afectar a estabilidade da brancura de uma pasta. Estes autores realizaram ensaios com amostras de madeira de eucalipto proveniente de clones de *E. grandis* × *E. urophylla* e as diferenças obtidas na estabilidade da brancura das pastas *kraft* branqueadas foram atribuídas à natureza da própria madeira, mais especificamente aos componentes da madeira (lenhina, HexA, extractáveis e metais). Colodette *et al.* (2003) verificaram ainda que a densidade da madeira, um dos principais parâmetros de qualidade, não se correlaciona com a reversão da brancura da pasta.

Wayman *et al.* (1968) verificaram que a zona da árvore (borne ou cerne) de onde provêm as fibras tem um efeito pronunciado na estabilidade da brancura da pasta. Os autores concluíram que a pasta produzida a partir de madeira do cerne apresenta uma maior tendência para a reversão da brancura induzida por tratamento térmico. Este facto pode ser explicado pela elevada concentração de extractáveis, sobretudo de natureza fenólica, na zona do cerne.

Um factor importante quando se aborda a questão da matéria-prima é o seu armazenamento. As condições em que a madeira se encontra armazenada podem, no extremo, afectar irreversivelmente a sua qualidade. O estudo apresentado por Whitman (1957) mostra que à medida que este tempo de armazenamento aumenta, a brancura da pasta mecânica diminui e que este decréscimo persiste durante o branqueamento da pasta. Este autor verificou que esta redução na brancura da pasta é menos pronunciada quando a rolaria é descascada antes de ser armazenada. Este fenómeno pode ser explicado com base em estruturas fenólicas e taninos da casca que penetram na madeira durante o armazenamento ou em microorganismos causadores de alteração de cor e cuja actividade é favorecida pela presença de casca. Durante o armazenamento da madeira ocorrem algumas

reacções de auto-oxidação que podem levar à formação de novas estruturas cromóforas (Forsskåhl, 2000). Por exemplo, as estruturas do tipo catecol existentes na lenhina e nos extractáveis podem ser convertidas nas respectivas orto-quinonas.

2.2.2 Cozimento *Kraft*

As condições de cozimento modificam a estrutura da lenhina residual, afectam o teor de hemiceluloses e determinam a quantidade de HexA na pasta crua. Deste modo, o cozimento irá influenciar a branqueabilidade da pasta *kraft* e, eventualmente, a estabilidade da brancura da pasta branca.

A estrutura da lenhina residual na pasta crua é influenciada pelas variáveis processuais do cozimento e pelo grau de deslenhificação. Deste modo, a reactividade da lenhina residual perante os reagentes do branqueamento é condicionada pela sua estrutura e acessibilidade, isto é, pelas condições de cozimento.

Durante o cozimento *kraft* ocorre a formação de estruturas cromóforas derivadas da lenhina. Com base em compostos modelo, foi sugerida a formação de cromóforos individuais como os estilbenos e outras estruturas fenólicas conjugadas (Gierer, 1970). Os estilbenos podem por sua vez ser facilmente oxidados a derivados quinónicos em presença dos iões de metais de transição (Adler e Häggroth, 1950). Reacções similares podem ocorrer com as estruturas do tipo catecol. Os estilbenos podem ser formados sob condições alcalinas a partir de estruturas do tipo β -1 e β -5, enquanto os catecóis são formados em reacções de desmetilação, estando também presentes na lenhina nativa (Gellerstedt e Lindfors, 1984). Assim, estas estruturas crómoforas podem afectar a branqueabilidade da pasta crua e a sua oxidação leva à formação de estruturas que podem afectar a estabilidade da brancura da pasta *kraft* branqueada.

No que se refere ao teor de hemiceluloses na pasta crua, destaca-se o trabalho desenvolvido por Colodette *et al.* (2003) com uma pasta *kraft* de *E. urograndis* branqueada (sequências ODEDD e ODEDP). Estes autores verificaram que existe uma ligeira tendência para a reversão da brancura diminuir com o aumento do alcali efectivo no cozimento (14,1 % para 16,6 %, na forma de NaOH), particularmente para as pastas branqueadas com a sequência ODEDD. Este facto foi explicado pela remoção significativa

de xilanas e consequente remoção dos ácidos urónicos. Estes últimos quando presentes na pasta podem participar no processo de reversão da brancura de pastas *kraft* branqueadas (Buchert *et al.*, 1997).

Relativamente ao teor de HexA na pasta crua, influenciado pelas condições de cozimento, Chai *et al.* (2001) constataram que na fase inicial do cozimento, a velocidade de formação do HexA é mais rápida nas pastas *kraft* de resinosas do que nas folhosas e a degradação do HexA começa mais cedo nas pastas de resinosas (Figura 2.11).

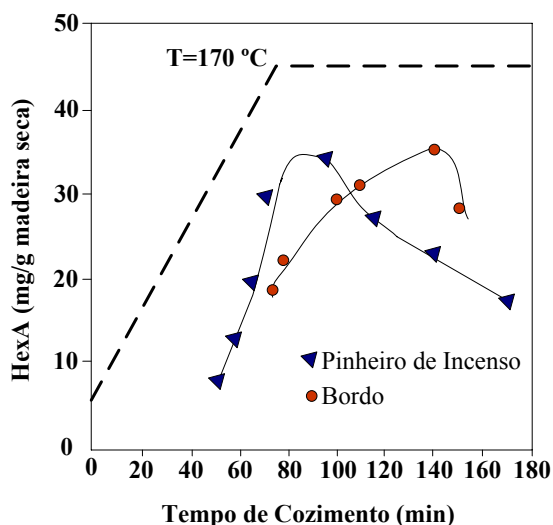


Figura 2.11: Evolução do teor de HexA na pasta e da concentração de alcali no licor negro durante o cozimento *kraft* de Pinheiro de incenso (resinosa) e de Bordo (folhosa) – adaptado de Chai *et al.*, 2001.

Resultados similares foram obtidos por Daniel *et al.* (2003) e por Pedroso e Carvalho (2003) para o *E. globulus* português, tendo estes autores observado que a quantidade de HexA da pasta de *E. globulus* só decresce na fase final do cozimento. Daniel *et al.* (2003) verificaram ainda que para o mesmo índice kappa (obtido por ajuste do tempo de cozimento), o teor de HexA numa pasta crua de *E. globulus* decresce com o aumento da temperatura de cozimento (150 °C para 170 °C), da carga alcalina (17 % para 24 %, na forma de Na₂O) e da sulfidez (15 % para 28 %). O conhecimento do efeito das condições processuais sobre a formação do HexA reveste-se de enorme importância, uma vez que um maior teor de HexA na pasta crua pode resultar num aumento do consumo de reagentes no branqueamento ou num acréscimo do teor de HexA na pasta final, o que pode afectar a estabilidade da sua brancura (Granström *et al.*, 2000; Gellerstedt e Dahlman, 2003).

2.2.3 Branqueamento

Sequências de Branqueamento

A sequência de branqueamento utilizada influencia a estabilidade da brancura da pasta final (Buchert *et al.*, 1997). Este facto é expectável uma vez que o fenómeno de reversão da brancura é dependente dos grupos residuais presentes na pasta final (lenhina residual, ácido hexenurónico, polissacarídeos oxidados, extractáveis e metais de transição) e cuja quantidade varia com o processo de branqueamento aplicado.

Chirat e La Chapelle (1999) utilizaram pastas *kraft* branqueadas ECF e TCF e submeteram-nas a processos de envelhecimento por via térmica. Os autores verificaram que as pastas TCF apresentam índices kappa residuais e teores de grupos carboxilo superiores aos das pastas ECF e que as pastas TCF são geralmente menos estáveis em situação de temperatura elevada do que as pastas ECF (Tabela 2.1).

Tabela 2.1: Caracterização da reversão da brancura em pastas *kraft* industriais de bétula (adaptado de Chirat e La Chapelle, 1999).

	Branqueamento	
	ECF	TCF
Brancura (%)	88,2	88,0
Índice Kappa	<1	3,6
Grupos Carboxilo (meq/100g)	6,8	14
Reversão da Brancura (%) ^(*)	4,4	8,9

(*) $\frac{\text{Brancura Inicial} - \text{Brancura Após Envelhecimento}}{\text{Brancura Inicial}} \times 100\%$

Savoie e Tessier (2001) realizaram várias experiências com pastas de folhosas para quantificar a reversão da brancura observada ao longo do estágio de deslenhificação com dióxido de cloro, D_0 , em função da carga de químicos, temperatura e tempo de residência (Figura 2.12).

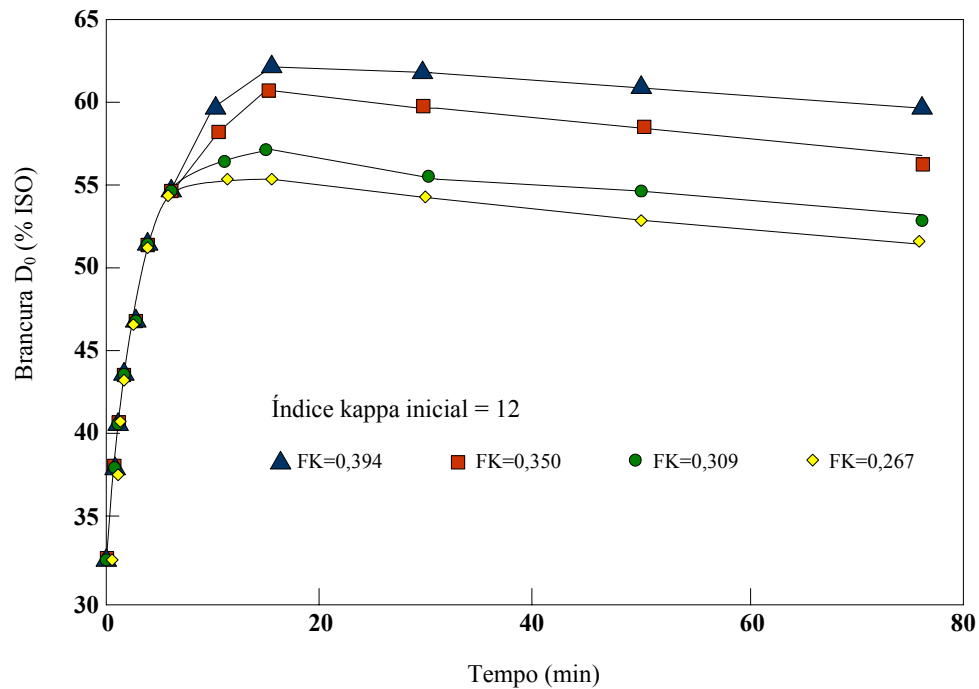


Figura 2.12: Perda de brancura de uma pasta *kraft* de folhosa num estágio D_0 . FK é o factor kappa, isto é, a razão entre a percentagem de dióxido de cloro, como cloro activo, e o índice kappa da pasta crua (adaptado de Savoie e Tessier, 2001).

Savoie e Tessier (2001) observaram que uma vez iniciado o processo de reversão, o decréscimo de brancura é função linear do tempo de residência, sendo o declive constante e independente do índice kappa da pasta crua, da temperatura e do factor kappa no estágio D_0 . Os autores verificaram ainda que a perda de brancura ocorrida no estágio D_0 é recuperada a jusante na primeira fase de extracção alcalina (E_1), o que evidencia a importância desta fase no comportamento global de uma sequência de branqueamento.

Outro dos aspectos importantes a referir é a adição de peróxido de hidrogénio ao estágio de extracção alcalina e a forma como afecta a estabilidade da brancura da pasta final. Ragnar e Dahllöf (2002) compararam as sequências ODE_{OD} e ODE_{OPD} e verificaram que a maior reversão da brancura ocorre na última sequência (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Consumo de reagentes no branqueamento de uma pasta *kraft* de eucalipto até 89,0 % de brancura ISO e características da pasta final.

	ODE _{oD}	ODE _{oPD}
Carga Total de Dióxido de Cloro (kg/tAD, como cloro activo)	33	21
Carga de Peróxido de Hidrogénio (kg/tAD)	0	3
Índice Kappa	1,1	3,7
Brancura (% ISO)	89,0	89,0
Reversão da Brancura (%) ^(*)	1,9	2,2

(*) Tratamento térmico a 105 °C durante 3 horas. A reversão da brancura é calculada pela diferença entre a brancura inicial e a brancura da pasta após o tratamento térmico.

A análise dos resultados obtidos por Ragnar e Dahllöf (2002) permite verificar que o índice kappa da pasta branqueada na sequência ODE_{oPD} é superior ao da pasta obtida pela sequência ODE_{oD}. Assim, a estabilidade da brancura pode ser afectada pela presença de lenhina residual. Contudo, o efeito do peróxido de hidrogénio na estabilidade da brancura de uma pasta não é consensual. Eiras *et al.* (2003) estudaram a estabilidade da brancura em sequências ECF aplicadas a pastas *kraft* de eucalipto pré-deslenhificadas com oxigénio e verificaram que as sequências com um estágio final de peróxido de hidrogénio produzem pastas com maior estabilidade da brancura em relação às sequências com um estágio final de dióxido de cloro. A colocação de um estágio de peróxido de hidrogénio no final da sequência de branqueamento foi também sugerida por Mateo *et al.* (2003). Estes autores verificaram que, no caso de uma pasta *kraft* contendo lenhina precipitada, o peróxido de hidrogénio é o reagente mais eficiente na remoção dos cromóforos presentes no final de uma sequência ECF. Bouchard *et al.* (2000) sugerem mesmo que seja adicionada uma pequena quantidade de peróxido de hidrogénio na torre final de armazenamento de pasta, sob condições alcalinas.

Novos Estágios de Branqueamento

Novas sequências e novos estágios de branqueamento têm surgido com o intuito de otimizar os consumos (químicos, água e energia) e melhorar o desempenho ambiental das

fábricas, sem que a qualidade da pasta seja negativamente afectada. De entre os estágios de branqueamento actualmente comercializados destacam-se:

- DUALDTM;
- YELLOWTM;
- AHLTM;
- ZeTracTM.

De acordo com estudos publicados, estes estágios têm a particularidade de melhorar a estabilidade da brancura da pasta.

O estágio DUALDTM, desenvolvido pela *Kvaerner Pulping*, e normalmente denotado por D_{HT}, é um estágio de dióxido de cloro com temperatura e tempo de residência elevados (90 °C, 120 minutos e pH 2,5-3,0) aplicado na deslenhificação de pastas *kraft* de folhosas. Comparativamente com o estágio D₀ convencional, os proponentes alegam que o estágio DUALDTM permite melhorar a estabilidade da brancura da pasta, reduzir a carga de AOX no efluente e diminuir o consumo de dióxido de cloro. Como a reacção do dióxido de cloro com o HexA é muito lenta (Törngren e Ragnar, 2002), as temperaturas e tempos de reacção elevados favorecem a eliminação do HexA, o que pode justificar a melhoria observada na estabilidade da brancura da pasta quando se aplica o estágio D_{HT} no início de uma sequência ECF (Eiras e Colodette, 2001, 2003; Ragnar e Dahllöf, 2002; Eiras *et al.*, 2003). No entanto, Ragnar e Dahllöf (2002) referem que o tratamento com dióxido de cloro a temperatura elevada (90 °C, 120 minutos) pode alterar outras propriedades da pasta, nomeadamente diminuir a sua viscosidade intrínseca. Ainda relativo ao estágio D_{HT}, destaca-se o trabalho desenvolvido por Eiras e Colodette (2003) para pastas *kraft* de eucalipto. Estes autores, à semelhança dos resultados obtidos por Savoie e Tessier (2001), observaram uma perda de brancura da pasta quando os tempos de reacção no estágio D_{HT} são superiores a 30 minutos (Figura 2.13). Esta diminuição na brancura deve-se à formação de novas estruturas do tipo estilbeno na lenhina residual (Uchida *et al.*, 1999).

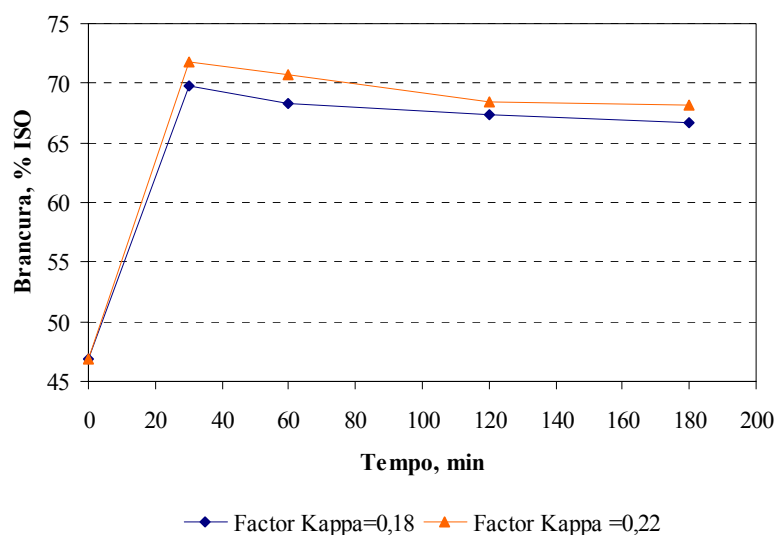


Figura 2.13: Brancura da pasta após o estágio D_{HT} (95 °C; pH=2,5) para diferentes tempos de reacção (adaptado de Eiras e Colodette, 2003). O factor kappa é definido como sendo a razão entre a percentagem de dióxido de cloro e o índice kappa da pasta crua.

Segundo Eiras e Colodette (2003), esta diminuição na brancura não se repercute na brancura e na estabilidade da brancura da pasta final.

Os estágios YELLOWTM e AHLTM referem-se a estágios de hidrólise ácida a temperatura elevada comercializados pela *Kvaerner Pulping* e pela *Andritz-Ahlstrom*, respectivamente. Estes estágios, ao promover a hidrólise ácida do HexA e a remoção de metais, permitem melhorar a estabilidade da brancura de pastas *kraft* de folhosas. Henricson (1997) evidencia as vantagens do estágio ácido colocado no início da sequência de branqueamento, como a diminuição da formação de oxalato de cálcio, diminuição do teor de metais na pasta, redução do consumo de químicos e melhoria da estabilidade da brancura da pasta.

O estágio ZeTracTM, comercializado pela *Metso Paper*, é um estágio de ozono que opera a 35-40 °C e com um tempo de residência de aproximadamente 1 minuto. Segundo Ragnar e Dahllöf (2002), a utilização de ozono numa sequência de branqueamento ECF permite obter uma menor reversão da brancura (ensaios com pasta *kraft* de eucalipto: 70 % *E. grandis* e 30 % de *E. saligna*). No entanto, estudos anteriores referem que branqueamentos agressivos, como por exemplo as sequências TCF com ozono, podem tornar a pasta mais sensível ao envelhecimento térmico acelerado devido a um ataque às xilanas na pasta

(Forsskåhl *et al.*, 1998). Estes resultados aparentemente contraditórios resultam de diferenças nas cargas de ozono aplicadas. De acordo com Forsskåhl *et al.* (1994), uma carga excessiva de ozono pode aumentar a reversão da brancura de uma pasta devido à formação extensa de grupos carbonilo nas cadeias dos polissacarídeos, enquanto que a aplicação de cargas menores melhora a estabilidade da brancura de uma pasta devido ao efeito benéfico do ozono na degradação do HexA.

Importa salientar que ao eliminar processualmente o problema de reversão pode afectar-se negativamente outros parâmetros importantes na pasta. Deste modo, é fundamental manter presente a dimensão relativa do problema. Este aspecto é extremamente importante sobretudo quando se considera a hipótese de introduzir novas sequências e novos estágios de branqueamento como os acima referidos.

pH do Extracto Aquoso da Pasta Final

A estabilidade da brancura é afectada pelo valor do pH do extracto aquoso da pasta final: valores baixos catalizam a hidrólise ácida dos polissacarídeos e promovem reacções de condensação; condições fortemente alcalinas promovem a hidrólise alcalina, quebra de ligações e despolimerização dos polissacarídeos da pasta.

A literatura consultada permitiu concluir que o efeito do pH do extracto aquoso na reversão da brancura varia com o tipo de pasta. Por exemplo, Granström *et al.* (2001) verificaram que a reversão da brancura numa pasta *kraft* TCF de bétula atinge um máximo no intervalo de 3,0 a 6,0 para pH igual a 4,5. Por sua vez, Colodette *et al.* (2003), no seu estudo com pastas *kraft* ECF de *E. urograndis*, concluíram que a reversão da brancura atinge um mínimo para pH igual a 6,0 na gama de 3,0 a 9,0. Os resultados aparentemente contraditórios obtidos por estes autores são apresentados esquematicamente na Figura 2.14.

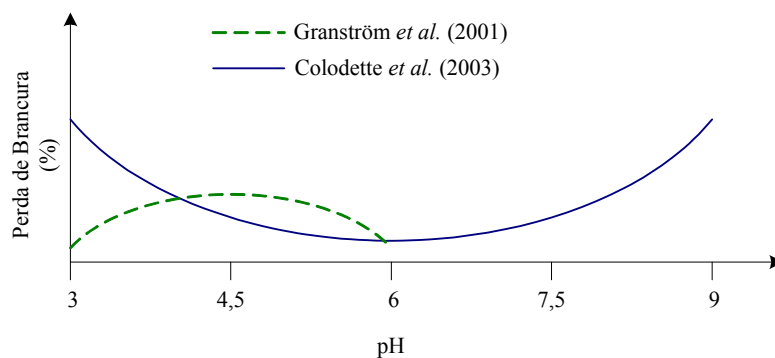


Figura 2.14: Perda de brancura da pasta em função do pH.

Assim, concluindo, a revisão da literatura científica publicada sobre o fenômeno de reversão da brancura em pastas químicas branqueadas revelou a sua complexidade, tendo sido encontrados alguns resultados contraditórios. Por esta razão, o estudo deste fenômeno para o caso particular de uma pasta *kraft* de *E. globulus* nacional branqueada através de uma sequência DEDD é necessário e pertinente.

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo é dedicado à componente experimental do trabalho. Nele são descritos os procedimentos experimentais para a realização das sequências e estágios de branqueamento e para o estudo do efeito do pH do extracto aquoso e dos compostos de baixo peso molecular da pasta final na sua reversão da brancura. Descrevem-se ainda os métodos de caracterização química e física das pastas e dos filtrados obtidos em laboratório.

3.1 Sequências e Estágios de Branqueamento

Esta secção descreve o procedimento adoptado para a preparação e manuseamento do dióxido de cloro e a metodologia seguida na execução dos diferentes estágios de branqueamento, nomeadamente o estágio de extracção alcalina reforçado com peróxido de hidrogénio (E_p) e o estágio com peróxido de hidrogénio (P).

Matéria-Prima

Nos ensaios utilizaram-se duas pastas *kraft* de *E. globulus* nacional produzidas numa unidade industrial e recolhidas à saída da última prensa de lavagem da pasta crua. Ambas as pastas cruas foram crivadas e lavadas em laboratório. A sua caracterização química é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Caracterização química das pastas cruas utilizadas nos ensaios laboratoriais.

	Pasta Crua A	Pasta Crua B
Índice Kappa	12,05	12,77
Lenhina (%)	1,3	1,5
HexA (mmol/kg)	60,6	51,5
Brancura (% ISO)	38,70	36,20

Continua na página seguinte

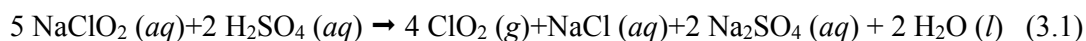
Continuação da página anterior

	Pasta Crua A	Pasta Crua B
Coefficiente Específico de Absorção da Luz (m^2/kg)	7,4	8,8
Viscosidade Intrínseca (cm^3/g)	1178	1113
Carência Química de Oxigénio (mg/g pasta seca)	9	5
Condutividade a 25°C ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	26	22

A pasta crua A foi utilizada exclusivamente no estudo do fenómeno de reversão de brancura no estágio D_0 e as sequências de branqueamento laboratoriais foram realizadas com a pasta crua B.

Preparação de Dióxido de Cloro

O dióxido de cloro (ClO_2) foi produzido em laboratório por reacção entre o clorito de sódio (solução NaClO_2 110 g/500 ml) e o ácido sulfúrico (solução H_2SO_4 2,5 M; 160 ml), de acordo com a equação 3.1:



A montagem experimental para a produção laboratorial do dióxido de cloro está ilustrada na Figura 3.1.

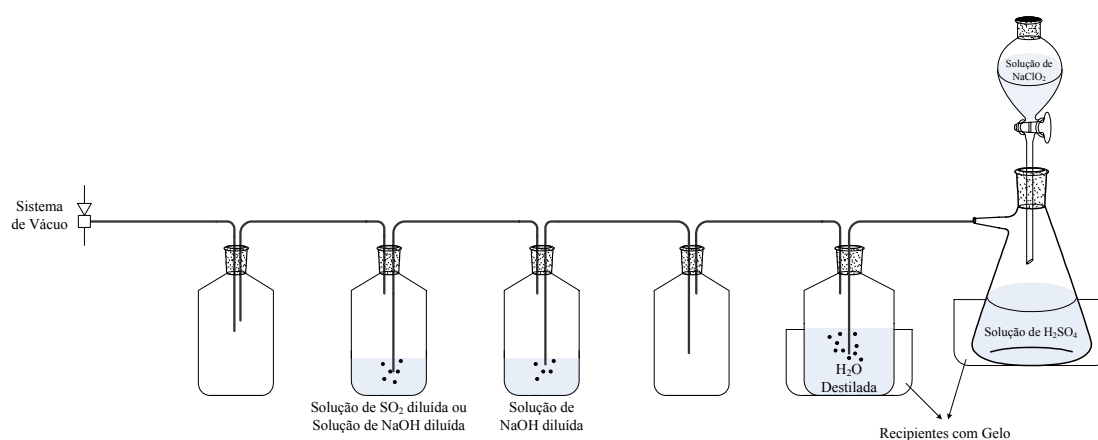


Figura 3.1: Montagem experimental para a produção de dióxido de cloro.

A solução de clorito de sódio é colocada na ampola de decantação e adicionada lentamente à solução de ácido sulfúrico contida no *kitasato*. O dióxido de cloro gasoso formado é continuamente removido do *kitasato* através de uma corrente de ar criada por vácuo a jusante de um conjunto de cinco frascos lavadores colocados em série. O primeiro frasco contém cerca de 2 l de água destilada fria, onde o dióxido de cloro se solubiliza, servindo os restantes para reter o dióxido de cloro não solubilizado no primeiro frasco.

O caudal de gás de arraste e a adição do clorito de sódio ao meio reaccional devem ser controlados de forma a evitar concentrações elevadas de dióxido de cloro gasoso no recipiente de reacção. A manipulação destas variáveis é importante por questões de segurança e para assegurar que a concentração do dióxido de cloro produzido seja aproximadamente igual a 10 g/l. A solução de clorito de sódio é adicionada ao ácido sulfúrico de uma forma regular e gota a gota (10 a 12 gotas por minuto). O vácuo é regulado manualmente de modo a garantir um borbulhamento ligeiro, mas constante, dentro do recipiente onde o dióxido de cloro é solubilizado.

A solução de dióxido de cloro é posteriormente guardada no frigorífico em recipiente escuro.

A solução aquosa de dióxido de cloro é titulada de acordo com o procedimento descrito na secção 3.5. A titulação é realizada imediatamente antes da sua utilização e durante os ensaios laboratoriais o recipiente é mantido imerso num vaso com gelo para evitar a perda de dióxido de cloro por evaporação.

Estágios de Dióxido de Cloro e Extracção Alcalina

Neste trabalho adoptou-se como referência a sequência ECF de quatro estágios DEDD, também designada por $D_0E_1D_1D_2$.

As condições de operação foram seleccionadas de forma a obter um pasta branca com brancura entre 90-91 % ISO. Para tal, foram realizados ensaios preliminares onde se alteraram a carga de reagentes e o tempo de residência nos estágios. A temperatura no estágio D_0 foi igual a 55 °C e os restantes estágios de branqueamento foram realizados a 75 °C. Após terem sido definidas numa primeira fase as condições de operação dos estágios, optou-se por otimizar a carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D_0 . Para

tal, realizaram-se ensaios em que se alterou a carga de dióxido de cloro, mantendo constantes as restantes variáveis. Foi com base nos valores de reversão da brancura das pastas finais obtidas nestes ensaios que se definiu a carga de dióxido de cloro para o estágio D₀ da sequência de referência.

Para aproximar as condições laboratoriais às condições industriais, a carga de ácido sulfúrico (H₂SO₄) aplicada no estágio D₀ foi otimizada de forma a obter um pH no filtrado do D₀ próximo de 2,5.

As condições operatórias utilizadas na sequência de referência, abreviadamente designada por Ref.^a, são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Condições operatórias dos estágios de dióxido de cloro (D) e de extracção alcalina (E) na sequência de branqueamento de referência. Na realização da sequência de referência foi utilizada a pasta crua B.

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (%)			
			ClO ₂ ^(*)	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂
D ₀	55	40	3,2	0,3	---	---
E ₁	75	120	---	---	2,0	0,0
D ₁	75	180	2,0	---	---	---
Lavagem Alcalina	65	5	---	----	0,6	---
D ₂	75	180	0,6	---	---	---

^(*) Como cloro activo

Existem algumas diferenças entre as condições industriais e as laboratoriais, como por exemplo a adição de peróxido de hidrogénio (H₂O₂) e oxigénio no estágio de extracção alcalina industrial e a existência de bombas de média consistência, misturadores dinâmicos e/ou estáticos que permitem que a operação de mistura seja mais eficiente a nível industrial.

O procedimento experimental do estágio com dióxido de cloro (D₀, D₁ e D₂) é idêntico ao procedimento de extracção alcalina (E₁). Assim, a parte experimental é descrita a seguir de forma genérica.

Os estágios de branqueamento são efectuados em sacos de plástico a uma consistência de 10 % e os ensaios decorrem em banhos termostatizados.

Primeiro titulam-se as soluções de dióxido de cloro e hidróxido de sódio (NaOH) para determinar a concentração dos reagentes. Pesa-se para um saco de plástico a pasta seca. O

teor de secura da pasta é previamente determinado de acordo com a norma NP EN 20638:1994. Introduce-se o saco de plástico com a pasta no banho termostático à temperatura de realização do ensaio durante 15 minutos, tempo necessário para a pasta atingir aquela temperatura. Determinam-se os volumes de água destilada e de reagente (ClO_2/NaOH) a adicionar à pasta de forma a obter uma consistência de 10 %. De seguida, adiciona-se o reagente e a água. A água é adicionada a uma temperatura 10 °C superior à pretendida para o ensaio, compensando a diminuição resultante da adição do reagente. No instante em que se adiciona o reagente inicia-se a contagem do tempo do ensaio. Nos instantes iniciais a mistura reaccional é agitada, de um modo manual, vigorosamente. Quando o tempo de reacção termina é recolhida uma amostra de filtrado. Para tal, aperta-se o saco de plástico de modo a que o filtrado esorra para um canto do saco. Faz-se uma pequena abertura no saco de plástico e com a ajuda de uma seringa equipada com um filtro que impossibilita a passagem de fibras, retira-se uma amostra do filtrado para um frasco. O frasco é imediatamente fechado e colocado em gelo e a pasta é vertida imediatamente num recipiente com água fria para parar a reacção (volume do líquido de lavagem é vinte vezes o peso seco da pasta). Este procedimento evita que durante a recolha do filtrado ocorra a perda dos reagentes residuais por libertação de vapores a temperaturas elevadas, que é sobretudo relevante no caso do dióxido de cloro. A análise do filtrado é posteriormente efectuada à temperatura ambiente e é realizada no próprio dia. A amostra de pasta recolhida é lavada com água a 35 ± 5 °C (volume do líquido de lavagem é vinte vezes o peso seco da pasta) e a suspensão é filtrada a uma consistência de cerca de 30 %. A amostra é esfarelada, colocada num saco de plástico e guardada no frigorífico para posterior caracterização.

Entre os estágios D_1 e D_2 é efectuada uma lavagem alcalina. Esta lavagem pode ser entendida como uma mini-extracção e tem por objectivo remover alguma da lenhina oxidada no estágio D_1 . O procedimento seguido foi:

- 1.º Passo: Lavar a pasta à saída do estágio D_1 com água a 35 ± 5 °C e filtrar a suspensão até aproximadamente 30 % de consistência;
- 2.º Passo: Colocar a pasta num recipiente e adicionar água (65 °C) e a solução aquosa de hidróxido de sódio 40 g/l (carga NaOH = 0,6 %) por forma a obter uma suspensão a 10 % de consistência. Agitar vigorosamente durante 5 minutos. A temperatura de lavagem foi seleccionada de forma a preservar os

polissacarídeos na pasta e teve por base os resultados obtidos por Barroca (2003), que mostram que acima de 65-70 °C a degradação dos polissacarídeos é favorecida;

- 3.º Passo: Filtrar a pasta até aproximadamente 30 % de consistência e lavar com água a 35±5 °C (volume do líquido de lavagem é vinte vezes o peso seco da pasta).

A Tabela 3.3 resume as condições de operação aplicadas em cada um dos estágios que constituem as diferentes sequências de branqueamento.

Tabela 3.3: Condições operatórias dos estágios das sequências de branqueamento. Na realização destas sequências foi utilizada a pasta crua B.

Sequência	Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Carga (%)			
				ClO ₂ (*)	H ₂ SO ₄	NaOH	H ₂ O ₂
I	D ₀	70	40	3,2	0,3	---	---
	E ₁	75	120	---	---	2	0
	D ₁	75	180	2,0	---	---	---
	D ₂	75	180	0,6	---	---	---
II	D ₀	90	40	3,2	0,3	---	---
	E ₁	75	120	---	---	2	0
	D ₁	75	180	2,0	---	---	---
	D ₂	75	180	0,6	---	---	---
III	D ₀	55	40	3,2	1,0	---	---
	E ₁	75	120	---	---	2	0
	D ₁	75	180	2,0	---	---	---
	D ₂	75	180	0,6	---	---	---
IV	D ₀	55	40	3,2	0,3	---	---
	E _p	75	120	---	---	2	0,3
	D ₁	75	180	1,9	---	---	---
	D ₂	75	180	0,4	---	---	---
V	D ₀	55	40	3,2	0,3	---	---
	E ₁	75	120	---	---	2	0
	D ₁	75	180	2,0	---	---	---
	D ₂	65	180	0,6	---	---	---
VI	D ₀	55	40	3,2	0,3	---	---
	E ₁	75	120	---	---	2	0
	D ₁	75	180	2,0	---	---	---
	D ₂	85	180	0,6	---	---	---

(*) Como cloro activo

Nas sequências I e II alterou-se a temperatura no estágio D₀ e na sequência III variou-se a carga de ácido sulfúrico adicionada no estágio D₀. Os resultados obtidos nestes estudos são discutidos na sub-secção 4.1.1.

A sequência IV teve por objectivo analisar o efeito combinado da adição de peróxido de hidrogénio no primeiro estágio de extracção alcalina com a redução da carga global de dióxido de cloro; a discussão dos resultados é feita na sub-secção 4.1.2.

As sequências V e VI permitiram estudar o efeito da temperatura do estágio D₂ na estabilidade da brancura da pasta final; as conclusões obtidas são apresentadas na sub-secção 4.1.3.

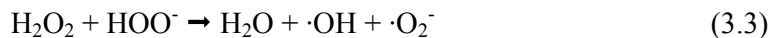
Estágio de Extracção Alcalina Reforçado com Peróxido de Hidrogénio

A aplicação do peróxido de hidrogénio no branqueamento ECF possibilita a redução no consumo de dióxido de cloro, que é do ponto de vista económico e ambiental vantajoso.

O peróxido de hidrogénio em condições alcalinas, reage com o ião hidroxilo (OH⁻) para formar o anião hidroperóxido (HOO⁻) de acordo com a equação 3.2.



O anião HOO⁻ é um nucleófilo forte e é o principal responsável pelo efeito branqueador do peróxido de hidrogénio em meio alcalino. Assim, um aumento na concentração do ião OH⁻ favorece a formação do anião HOO⁻. No entanto, para valores de pH superiores a 11,6 o peróxido de hidrogénio decompõe-se segundo as reacções:



Embora os radicais hidroxilo (·OH) e superóxido (·O₂⁻) participem em reacções de deslenhificação e branqueamento, também promovem a despolimerização dos polissacarídeos. Assim, o controle do pH é fundamental num estágio onde seja adicionado

peróxido de hidrogénio e o seu valor deve situar-se no intervalo de 10,5 a 11,0 (Bryant e Edwards, 1993). Os ensaios preliminares realizados permitiram estabelecer uma carga de hidróxido de sódio igual a 1,6 %, sendo a carga de peróxido de hidrogénio definida com base nos valores tipicamente utilizados na indústria. O procedimento experimental adoptado na realização deste estágio consiste em adicionar o peróxido de hidrogénio depois do hidróxido de sódio, de modo a criar condições que permitam a dissociação do peróxido de hidrogénio. Para assegurar uma distribuição homogénea do peróxido de hidrogénio na suspensão alcalina de pasta utilizou-se uma solução com concentração de 20 g/l. As condições de operação aplicadas encontram-se resumidas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições de operação do estágio de extracção alcalina reforçada com peróxido de hidrogénio.

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Consistência (%)	Carga NaOH (%)	Carga H ₂ O ₂ (%)
E _p	75	180	10	1,6	0,3

Estágio com Peróxido de Hidrogénio

Recolheu-se uma amostra de pasta *kraft* de *E. globulus* à saída de um estágio D₁ industrial (sequência de branqueamento D₀E_{OP}D₁D₂) com uma brancura de 89,90 % ISO. Esta pasta foi submetida a um estágio D₂ de referência e a um estágio P. A temperatura e o tempo de reacção no estágio P foram definidos com base na literatura consultada (Anderson e Amini, 1996; Süß *et al.*, 2000; Siqueira *et al.*, 2003). Os ensaios preliminares efectuados permitiram estabelecer as cargas de peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio, de modo a que a brancura final da pasta fosse idêntica à do estágio D₂ e que o pH final se situasse na gama de 10,5 a 11,0. A Tabela 3.5 apresenta as condições de operação do estágio P.

Tabela 3.5: Condições de operação do estágio de peróxido de hidrogénio.

Estágio	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Consistência (%)	Carga NaOH (%)	Carga H ₂ O ₂ (%)
P	90	120	10	1,3	2,0

3.2 Preparação das Amostras para o Estudo do Efeito da Carga de Dióxido de Enxofre

Recolheram-se duas amostras de uma pasta *kraft* industrial de *E. globulus* branqueada segundo uma sequência $D_0E_{OP}D_1D_2$ para analisar o efeito da adição de dióxido de enxofre (SO_2) na estabilidade da sua brancura. A brancura da pasta branca A era igual a 90,30 % ISO e a da pasta branca B igual a 90,45 % ISO. Estas duas pastas foram submetidas a um estágio cujas condições de operação simularam o seu armazenamento a nível industrial após a adição do dióxido de enxofre (Tabela 3.6).

Tabela 3.6: Condições de operação do estágio com dióxido de enxofre.

Temperatura (°C)	Tempo (min)	Consistência (%)	Carga SO_2 (%)
55	30	10	0,1 a 1,0

3.3 Preparação das Folhas Laboratoriais para o Estudo do Efeito do pH do Extracto Aquoso

Com o intuito de estudar o efeito do pH do extracto aquoso da pasta final na reversão da sua brancura, recolheram-se duas amostras de pasta *kraft* de *E. globulus* à saída de um estágio D_2 industrial (sequência de branqueamento $D_0E_{OP}D_1D_2$). As pastas apresentavam brancuras distintas: pasta branca C – 88,10 % ISO e pasta branca D – 90,60 % ISO.

A preparação das folhas laboratoriais seguiu a norma ISO 3688:1999, com excepção do seu ponto 6.2, uma vez que o pH medido na suspensão foi corrigido com ácido sulfúrico (0,05 mol/l) ou hidróxido de sódio (0,1 mol/l) de modo a obter um valor no intervalo estudado, 3 a 8. No caso da pasta branca D, e para garantir o equilíbrio entre o pH da fibra e o pH do líquido, as suspensões de pasta foram mantidas em repouso durante 20 horas após ter sido efectuado o acerto do pH. Ao fim desse tempo, o pH foi novamente medido e registado o seu valor. Depois prepararam-se as folhas laboratoriais para determinação da brancura antes e após tratamento térmico. No caso da pasta C, as folhas foram preparadas logo após a correcção do pH da suspensão.

3.4 Preparação das Amostras de Pasta para Identificação de Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular

Para avaliar a contribuição de alguns dos compostos orgânicos de baixo peso molecular presentes na pasta final na reversão da sua brancura recolheu-se uma amostra de pasta *kraft* de *E. globulus* à saída de um estágio D₂ industrial (sequência de branqueamento D₀E₀PD₁D₂) com uma brancura de 90,30 % ISO.

A identificação dos compostos orgânicos de baixo peso molecular seguiu o procedimento esquematizado na Figura 3.2.

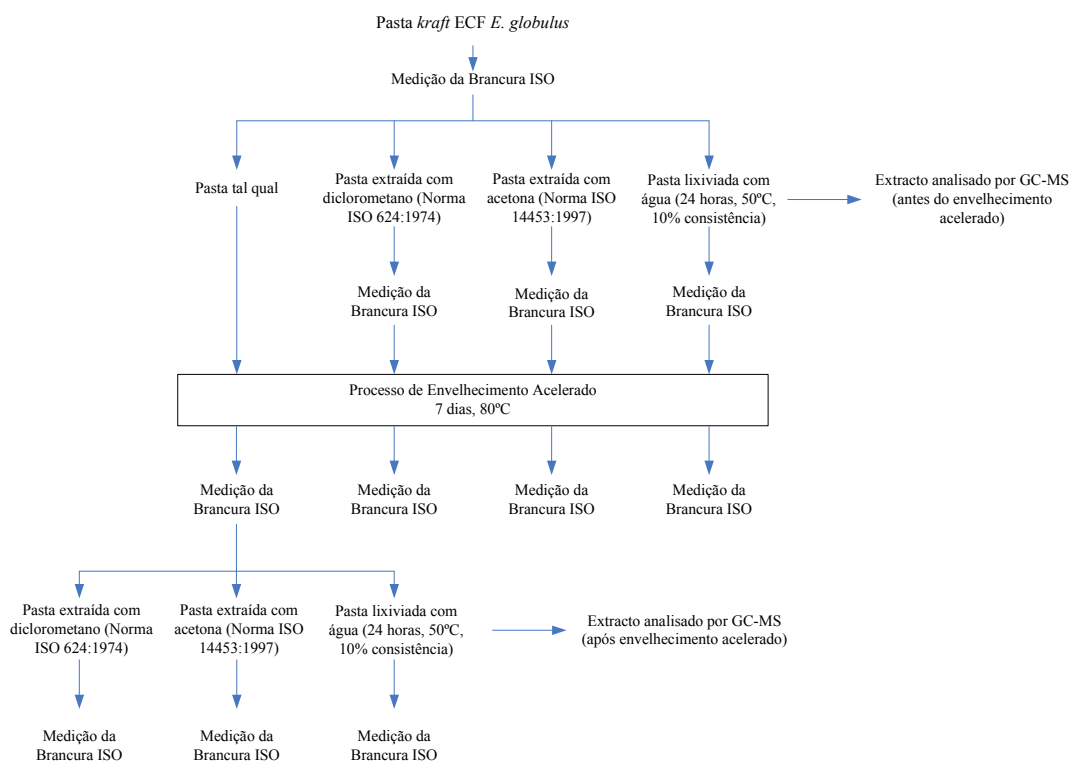


Figura 3.2: Esquema do procedimento experimental para estudar o efeito dos compostos orgânicos de baixo peso molecular na reversão da brancura.

A pasta branca recolhida foi seca ao ar, na ausência de luz, e dividida em vários lotes. As extracções com diclorometano (DCM) e acetona foram efectuadas segundo as normas ISO 624:1974 e ISO 14453:1997, respectivamente. O processo de lixiviação com água foi realizado à temperatura de 50 °C, durante 24 horas e a 10 % de consistência. As extracções

e a lixiviação da pasta foram feitas em duplicado. Após quantificar os extractos obtidos, as pastas em duplicado foram misturadas de forma homogénea para determinar a brancura (norma ISO 2470:1999). Cada amostra de pasta foi então disposta uniformemente no interior de um saco de plástico, que depois de removido o ar, foi colocado num banho termostaticado durante 7 dias a 80 °C (na ausência de luz). A escolha destas condições de envelhecimento acelerado teve por base o trabalho realizado por Gellerstedt e Dahlman (2003) com pastas TCF de Bétula.

3.5 Métodos de Caracterização das Amostras Laboratoriais

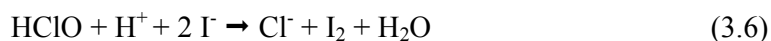
Nesta secção descrevem-se os métodos utilizados para a determinação da concentração dos reagentes e caracterização das pastas e das amostras líquidas obtidas laboratorialmente.

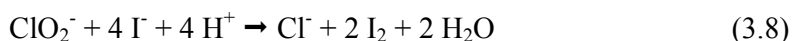
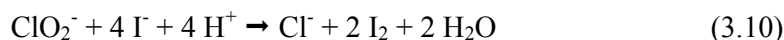
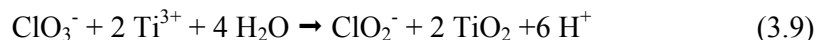
Reagentes

A concentração dos reagentes utilizados nos ensaios laboratoriais foram determinadas por análise volumétrica.

O método de análise dos compostos de cloro em solução aquosa inclui a determinação das concentrações de dióxido de cloro, de cloro, de ião clorito e de ião clorato. O método aplicado envolve a oxidação pelas espécies presentes do ião iodeto a iodo, o qual é por sua vez titulado com o tiosulfato de sódio (agente redutor). O controlo do pH da solução durante a titulação permite determinar cada uma das espécies químicas presentes. O pH próximo da neutralidade é mantido através da adição de tampão de borato e a sua diminuição progressiva é assegurada através da adição de ácido clorídrico. As reacções químicas envolvidas para cada gama de pH são:

pH neutro



pH ácido**pH<2****0,7< pH < 1,0 (adicionando um excesso de solução de TiCl₃ a 1,5%)**

Mede-se um determinado volume de amostra, V_a , e dilui-se com água destilada. A seguir adicionam-se 25 ml de iodeto de potássio a 10 % e uma quantidade de tampão de borato (pH=8,3) que se verifique apropriada para a reacção ocorrer em meio próximo da neutralidade. O iodo libertado (reacções 3.6 e 3.7) é titulado com uma solução de tiossulfato de sódio (0,05 M) utilizando o cozimento de amido como indicador. O volume de tiossulfato consumido é designado por V_1 . Adiciona-se ácido clorídrico (2 M) à solução até o pH ficar abaixo de 2 e ocorre a reacção 3.8. O iodo libertado é titulado com tiossulfato e o volume gasto denomina-se V_2 . Adiciona-se então mais ácido clorídrico para o pH ficar na gama de valores entre 0,7 e 1,0 e junta-se um excesso de cloreto de titânio a 1,5 %, ocorrendo as reacções 3.9 e 3.10. O iodo libertado é novamente titulado com tiossulfato e o volume gasto é designado por V_3 . A titulação do iodo com tiossulfato é baseado na reacção:



No tratamento dos resultados têm que ser considerados dois casos diferentes:

- A solução de dióxido de cloro não contém cloro: $4 \times V_1 \leq V_2$
- A solução de dióxido de cloro contém cloro e conseqüentemente não contém clorito: $V_1 > V_2/4$

No primeiro caso, as concentrações de dióxido de cloro e de clorito, expressas em g/l, são calculadas recorrendo às expressões:

$$[\text{ClO}_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times V_1}{V_a} \text{ (como cloro activo)} \quad (3.12)$$

$$[\text{ClO}_2^-] = \frac{67,5 \times M \times (V_2 - 4 \times V_1)}{4 \times V_a} \quad (3.13)$$

No segundo caso, as concentrações de dióxido de cloro e de cloro, expressas em g/l, são calculadas utilizando as expressões:

$$[\text{Cl}_2] = \frac{71 \times M \times \left(V_1 - \frac{V_2}{4} \right)}{2 \times V_a} \quad (3.14)$$

$$[\text{ClO}_2] = \frac{67,5 \times 2,63 \times M \times V_2}{4 \times V_a} \text{ (como cloro activo)} \quad (3.15)$$

Em ambos os casos, a concentração de clorato, expressa em mg/l, pode ser calculada a partir da expressão:

$$[\text{ClO}_3^-] = \frac{83,5 \times M \times V_3}{4 \times V_a} \times 1000 \quad (3.16)$$

Nas expressões anteriores M corresponde à molaridade da solução de tiosulfato de sódio, V_a ao volume da amostra (ml) e V_i ao volume de tiosulfato consumido em cada ponto de equivalência (ml).

O método de determinação da concentração da solução de hidróxido de sódio consiste na titulação ácido-base da solução alcalina com ácido clorídrico para determinar dois pontos de equivalência, com indicadores como a fenolftaleína e o alaranjado de metilo (Jeffery *et al.*, 1992). Assim, mede-se um determinado volume da amostra a analisar, V_a , e titula-se com ácido clorídrico (1 M) na presença de fenolftaleína, atingindo-se o primeiro ponto de

equivalência, V_1 . Neste ponto neutraliza-se todo o hidróxido de sódio, e o carbonato de sódio presente na solução é convertido a hidrogenocarbonato, NaHCO_3 , ocorrendo as seguintes reacções ácido-base:



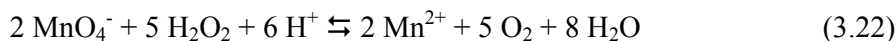
Continua-se a titulação até atingir o segundo ponto de equivalência, V_2 , na presença do alaranjado de metilo:



A concentração de hidróxido de sódio, expressa em g/l, é definida por:

$$[\text{NaOH}] = \frac{M \times [V_2 - 2 \times (V_2 - V_1)]}{V_a} \times 40 \quad (3.21)$$

A concentração da solução aquosa de peróxido de hidrogénio foi determinada por análise volumétrica. O princípio do método de análise aplicado baseia-se na reacção do permanganato de potássio com o peróxido de hidrogénio em meio ácido (Jeffery *et al.*, 1992):



Para tal, preparou-se uma solução aquosa de peróxido de hidrogénio com uma concentração aproximadamente igual a 120 g/l (valor normalmente aplicado a nível industrial). Transfere-se 25 ml da solução anterior para um balão volumétrico de 500 ml e dilui-se com água até perfazer o volume. Agita-se cuidadosamente. Pipeta-se 10 ml desta solução para um *erlenmeyer*, dilui-se com 200 ml de água, adiciona-se 20 ml de ácido sulfúrico diluído (1:5) e titula-se com uma solução padrão de permanganato de potássio

0,02 M até que se tenha a primeira cor rosa-pálida permanente. A concentração da solução aquosa de peróxido de hidrogénio, expressa em g/l, é determinada a partir da expressão:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = V \times 17 \quad (3.23)$$

Onde V é o volume de titulante gasto no ensaio, expresso em ml.

Pastas

Nesta sub-secção descrevem-se os métodos de caracterização das pastas laboratoriais. Optou-se deliberadamente por não descrever os procedimentos que constituem normas internacionais. O procedimento de determinação da reversão da brancura é o único cuja descrição é mais pormenorizada, uma vez que foi utilizado o método interno do Laboratório da Fábrica de Cacia.

Importa salientar que foi efectuado o estudo de repetibilidade dos métodos considerados mais importantes para a caracterização das pastas obtidas laboratorialmente, assegurando desta forma que as diferenças encontradas entre as sequências de branqueamento são independentes do modo de operação e do operador. Note-se que nestes casos, para além do erro associado a cada um dos métodos de caracterização da pasta existe o erro associado à realização da própria sequência laboratorial, nomeadamente o erro associado à homogeneização da suspensão de pasta com os reagentes. Os resultados obtidos no estudo de repetibilidade são apresentados no ponto I.2 do Apêndice I.

Propriedades Químicas

Os parâmetros químicos medidos encontram-se enumerados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Métodos de análise aplicados para determinar algumas das propriedades químicas das pastas laboratoriais.

Propriedade	Unidade	Método/Norma
Índice Kappa (Pasta crua)	---	NP 3186:1995
Índice Kappa (Pasta saída dos estágios D ₀ e E ₁)	---	AFNOR T n.º 12-019
Índice de Viscosidade Limite ou Viscosidade Intrínseca	cm ³ /g	ISO 5351-1:1981
Grupos Carbonilo	meq/100 g	Método de Geiger e Wissler, modificado por Wennerblom
Grupos Carboxilo	meq/100 g	T 237 om-93
Ácido Hexenurónico	mmol/kg	Espectrofotometria de absorção molecular do HexA dissolvido em cadoxeno
Lenhina Residual	%	Espectrofotometria de absorção molecular da lenhina residual dissolvida em <i>cadoxeno</i>

A determinação dos grupos carbonilo foi efectuada com base no método de Geiger e Wissler, modificado por Wennerblom (Wennerblom, 1961; Christofferson e Samuelson, 1961). O processo consiste na condensação do grupo carbonilo com o reagente P de Girard. Este reagente contém um grupo hidrazida, que reage com os grupos carbonilo. A reacção converte a celulose num permutador de aniões. A permutação ocorre com o anião corado do ácido pícrico por tratamento da pasta com este ácido. O picrato absorvido pela pasta é eluído com uma solução de hidróxido de sódio. A determinação do picrato nesta solução é efectuada por espectrofotometria de absorção molecular a 355 nm.

O método utilizado na determinação da lenhina residual e do HexA nas pastas cruas e brancas encontra-se descrito na literatura (Evtuguin *et al.*, 2002). O método consiste na dissolução completa de uma amostra de pasta em *cadoxeno*. As soluções resultantes adequam-se à determinação espectrofotométrica da lenhina a 280 nm e do HexA a 231 nm. Os coeficientes de absorvidade molar necessários para os cálculos de quantificação da lenhina residual e do HexA foram retirados do trabalho realizado por Evtuguin *et al.* (2002) para pastas *kraft* de *E. globulus*.

Propriedades Papeleiras

No estudo comparativo entre as pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP foram determinadas as propriedades papeleiras (Tabela 3.8). Para tal, as pastas foram refinadas a 1500 rotações num refinador PFI da marca *Lorentzen & Wettre Modelo V*, de acordo com a norma ISO 5264-2:1979 e a preparação das folhas laboratoriais foi efectuada de acordo com a norma ISO 5269-1:1998. A avaliação do grau de refinação foi efectuada através da medida de drenabilidade da suspensão aquosa de pasta. O ensaio normalmente utilizado é o de Schopper-Riegler (°SR) descrito na norma ISO 5267-1:1999.

Tabela 3.8: Métodos de análise aplicados para determinar as propriedades papeleiras das pastas.

Propriedade	Unidade	Método/Norma	Equipamento
Gramagem	g/m ²	ISO 5270:1998	Balança <i>Mettler HK160</i>
Espessura	µm	ISO 534:1988	Micrómetro <i>Lorentzen & Wettre 051</i>
Resistência ao Ar (método Gurley)	s/100ml	ISO 5636-5:1986	<i>Lorentzen & Wettre D 121</i>
Volume Específico	cm ³ /g	ISO 534:1988	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Balança <i>Mettler HK160</i>; ▪ Micrómetro <i>Lorentzen & Wettre 051</i>
Índice de Tracção	N.m/g	ISO 1924 - 2:1997	<i>Alwetron TH1, Lorentzen & Wettre 65 F</i>
Índice de Rebentamento	kPa.m ² /g	NP 687:1989	<i>Burst-O-Matic, Lorentzen & Wettre 04.BOM</i>
Brancura	% ISO	ISO 2470:1999	Reflectómetro <i>Elrepho Lorentzen & Wettre</i>
Reversão da Brancura	%	Método interno do Laboratório da Fábrica de Cacia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Estufa <i>Heraeus</i> com ventilação forçada e controlo de temperatura; ▪ Reflectómetro <i>Elrepho, Lorentzen & Wettre</i>

Continua na página seguinte

Continuação da página anterior

Propriedade	Unidade	Método/Norma	Equipamento
Coefficiente Específico de Absorção de Luz	m ² /kg	ISO 9416:1998	Reflectómetro <i>Elrepho, Lorentzen & Wettre</i>
Coefficiente Específico de Dispersão de Luz (CEDL)	m ² /kg	ISO 9416: 1998	Reflectómetro <i>Elrepho, Lorentzen & Wettre</i>
Opacidade	%	ISO 2471: 1998	Reflectómetro <i>Elrepho, Lorentzen & Wettre</i>

Reversão da Brancura

Os processos de envelhecimento acelerado utilizados para avaliar a estabilidade da brancura de uma pasta são esquematizados na Figura 3.3.

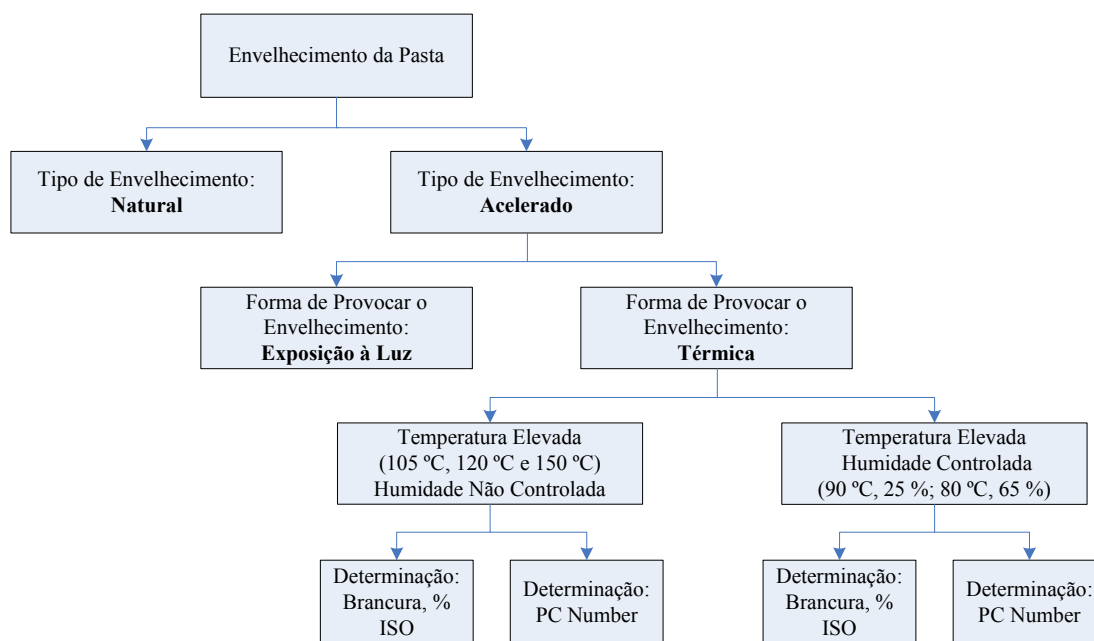


Figura 3.3: Processos de envelhecimento da pasta para determinação da sua reversão da brancura.

Como foi referido anteriormente, o método utilizado neste trabalho para promover o envelhecimento acelerado das pastas baseou-se no método interno do Laboratório da Fábrica de Cacia, que consiste no tratamento térmico da pasta a 105 °C durante 1 hora ou 24 horas em condições de humidade não controlada. No presente trabalho, para minimizar

os erros associados à determinação da reversão da brancura, optou-se por realizar os ensaios a 24 horas.

O envelhecimento acelerado foi realizado numa estufa com ventilação forçada que assegura um teor de oxigénio idêntico entre ensaios, bem como a extracção do vapor de água libertado durante a secagem da folha.

No presente trabalho considera-se que o processo de envelhecimento térmico é homogéneo, ou seja, a temperatura à superfície da folha é igual à temperatura no seu interior, sendo, neste caso, aceitável aplicar métodos de reflectância espectroscópica baseados na teoria de Kubelka-Munk.

Importa lembrar que no caso do estudo realizado sobre os compostos orgânicos de baixo peso molecular, o processo de envelhecimento térmico acelerado foi efectuado a 80 °C durante 7 dias.

A reversão da brancura pode ser determinada pelo decréscimo observado na brancura, ΔB , quando a pasta é submetida a um processo de envelhecimento acelerado ou natural. No entanto, esta determinação só pode ser utilizada quando se comparam amostras com brancura inicial idêntica. Quando se comparam pastas com brancuras iniciais, B_i , diferentes pode expressar-se a reversão na forma de variação relativa de reflectância:

$$\frac{\Delta B}{B_i} \times 100 \% \quad (3.24)$$

onde $\Delta B = B_i - B_f$ e B_f representa a brancura ISO da pasta após tratamento térmico acelerado.

A reversão da brancura pode ainda ser expressa em termos do *Post-Color number* (*PC number*). O *PC number* introduzido por Giertz (1945) pode ser calculado com base na equação:

$$PC\ number = 100 \times \left[\left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_0 - \left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_1 \right] \quad (3.25)$$

em que B é a brancura ISO da pasta. O índice 0 refere-se à amostra de pasta antes do processo de envelhecimento e 1 refere-se à amostra após envelhecimento. Quanto menor for o *PC number*, menor será o decréscimo na brancura da pasta após envelhecimento.

O *PC number* tem sido também aplicado na avaliação do efeito de agentes estabilizantes e da sua acção química no processo de envelhecimento térmico ou fotoquímico:

$$PC_1 \text{ number} = 100 \times \left[\left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_0 - \left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_1 \right] \quad (3.26)$$

$$PC_2 \text{ number} = 100 \times \left[\left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_2 - \left(\frac{(1-B)^2}{(2 \times B)} \right)_1 \right] \quad (3.27)$$

onde o índice 0 se refere à amostra inicial (não tratada quimicamente), 1 à amostra tratada quimicamente e 2 à amostra após envelhecimento térmico ou fotoquímico. Assim, *PC₁ number* descreve as mudanças causadas pelo tratamento químico e *PC₂ number* descreve a mudança causada pelo processo de envelhecimento. É importante descriminar estes dois efeitos porque podem ser do mesmo sinal ou de sinal contrário. O *PC number* total resulta da soma entre os dois efeitos:

$$PC \text{ number} = PC_1 \text{ number} + PC_2 \text{ number} \quad (3.28)$$

No presente trabalho, a reversão da brancura é calculada pela expressão 3.24, à excepção da secção 4.3 onde irá ser utilizado o *PC number* para estudar o efeito cumulativo dos processos de extracção com solventes e tratamento térmico da pasta.

A brancura da pasta antes e após envelhecimento é determinada de acordo com a norma ISO 2470:1999. A preparação das folhas laboratoriais é descrita na norma ISO 3688:1999. O acerto do pH da suspensão de pasta foi sempre efectuado para 5, de forma a evitar a influência deste parâmetro nas propriedades medidas. A escolha do pH teve por base estudos preliminares, cujos resultados são apresentados na Figura 3.4. Note-se que a norma ISO 2470:1999 refere que o pH da suspensão deve situar-se entre 4,7 e 5,5.

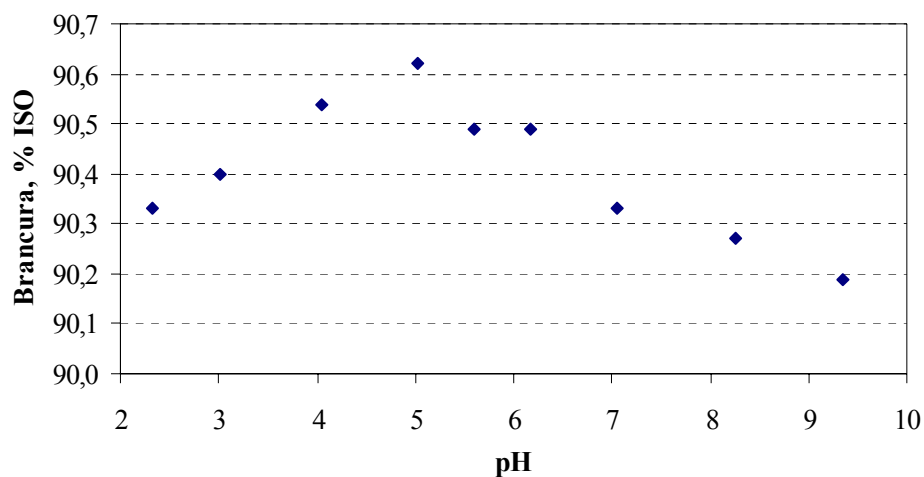


Figura 3.4: Evolução da brancura da pasta com o pH da suspensão.

No Apêndice I é apresentado o estudo de repetibilidade efectuado para o método de determinação da reversão da brancura utilizado no presente trabalho.

Filtrados

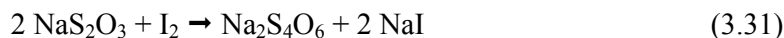
As amostras líquidas recolhidas durante as experiências laboratoriais foram analisadas segundo os procedimentos descritos nesta sub-secção para determinar os compostos residuais (Tabela 3.9) e o pH. No caso dos filtrados das extracções alcalinas, apenas foi medido o pH final para garantir que este valor era superior a 10,5 (Berry, 1996).

Tabela 3.9: Compostos residuais analisados nos filtrados dos estágios D e P.

Estágio	Compostos Residuais
Estágio de dióxido de cloro, D	Espécies com cloro (ClO_2 , Cl_2 , ClO_3^- e ClO_2^-)
Estágio de peróxido de hidrogénio, P	Hidróxido de sódio Peróxido de hidrogénio

O método para determinar as espécies com cloro no filtrado é igual ao utilizado para determinar a concentração inicial da solução de dióxido de cloro, só difere o volume de solução a titular. O mesmo se aplica à determinação de hidróxido de sódio no filtrado.

O método descrito anteriormente para determinar o peróxido de hidrogénio em solução é sensível à presença de substâncias orgânicas. Assim, a quantificação do peróxido de hidrogénio residual deve ser efectuada por aplicação de um outro método, de forma a minimizar os erros. O princípio do método seleccionado consiste na reacção entre o peróxido de hidrogénio e o iodeto, em solução ácida, com formação de iodo livre (Jeffery *et al.*, 1992). Assim, a 10 ml da amostra adicionam-se 100 ml de água destilada, 40 ml de solução de ácido sulfúrico (0,5 M) e 15 ml de iodeto de potássio (1 M). O iodo libertado é titulado com uma solução de tiosulfato de sódio (0,05 M). A formação de iodo livre pode ser acelerada na presença de molibdato de amónio a 5 % (3 a 4 gotas). As reacções químicas envolvidas são:



A concentração do peróxido de hidrogénio, expressa em g/l, é calculada a partir da expressão:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = V \times 0,17 \quad (3.32)$$

onde V é o volume de titulante gasto (ml).

O valor de pH dos filtrados foi medido num medidor de pH, *METROHM 632 pH-meter*.

Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular

As amostras de pastas obtidas de acordo com o procedimento esquematizado na Figura 3.2 foram extraídas em *Soxhlets* durante aproximadamente 6 horas. A determinação qualitativa e quantitativa de grupos de compostos no extracto foi efectuada por cromatografia gasosa - espectrometria de massa (CG-MS).

Análise por GC-MS

A análise por GC-MS foi realizada num cromatógrafo gasoso Trace 2000 equipado com um detector de massa FINNIGAN Trace MS, utilizando o hélio como gás de arrasto (35 cm/s), equipado com uma coluna capilar DB-1 J&W (30 m×0,32 mm diâmetro interno; espessura do filme: 0,25 µm). As condições cromatográficas são:

- temperatura inicial: 80 °C durante 5 minutos;
- rampa de temperatura: 4 °C por minuto;
- temperatura final: 285 °C durante 10 minutos;
- temperatura no injector: 290 °C
- temperatura na linha de transferência: 290 °C
- razão de split: 1:100

Método de Derivatização

O procedimento de cromatografia gasosa exige normalmente uma derivatização da amostra, uma vez que a análise da fase gasosa requer derivados voláteis. A reacção de sililação é um dos métodos mais comuns de derivatização para compostos contendo grupos funcionais polares, como por exemplo ácidos carboxílicos, álcoois, aminas e tióis (Merrit e McEwen, 1980). A introdução de grupos trimetilsililo nos grupos funcionais polares dos compostos confere estabilidade térmica e química, ao mesmo tempo que favorece a volatilidade (Blau e Halket, 1993).

Neste trabalho, os derivados trimetilsililados (TMS) foram preparados a partir da adição de *N,O*-bis-(trimetilsilil)trifluoracetamida com clorotrimetilsilano (1-20 %) em piridina.

Derivatização e Análise

A sililação foi efectuada de acordo com o descrito na literatura (Burnouf-Radosevich *et al.*, 1985). Primeiro, a amostra foi dissolvida em 250 µl de piridina, sendo depois adicionados 250 µl de *N,O*-bis-(trimetilsilil)trifluoracetamida e 50 µl de cloro-trimetilsilano. A mistura foi mantida a 70 °C durante 30 minutos e o extracto final derivatizado foi analisado por GC-MS. Como padrão interno para a análise quantitativa foi utilizado o tetracosano (pureza de 99 %).

4 Resultados e Discussão

O presente capítulo divide-se em três partes. A primeira focaliza os efeitos das principais variáveis processuais do branqueamento na estabilidade da brancura de uma pasta *kraft* de *E. globulus* branqueada numa sequência DEDD. A selecção dos estágios e das variáveis de operação a estudar baseou-se na informação encontrada na literatura coligida e na necessidade de responder a questões que se revestem de extrema importância para uma fábrica existente com este tipo de sequência de branqueamento. Assim, o presente trabalho incidiu sobretudo no estágio D₀, onde as variáveis estudadas foram a carga de reagentes, dióxido de cloro e ácido, e a temperatura. No que respeita à temperatura, importa lembrar que o efeito do seu aumento na estabilidade da brancura da pasta final, associado a tempos longos de reacção, tem sido reportado por vários investigadores como benéfico (Eiras e Colodette, 2001, 2003; Ragnar e Dahllöf, 2002; Eiras *et al.*, 2003). No estágio de extracção alcalina, a variável em análise foi a carga de peróxido de hidrogénio, uma vez que o efeito deste reagente na estabilidade da brancura da pasta final não é consensual.

Foi ainda analisada a relação entre a reversão da brancura da pasta final e a temperatura no estágio D₂. Esta última é uma variável de controlo na Fábrica de Cacia e foi considerada por Ferreira *et al.* (2003), no seu estudo com pastas *kraft* de *E. globulus* (sequência OQ(PO)DD), como sendo uma das variáveis do branqueamento que mais influencia a reversão da brancura. Foi também estudado o efeito da adição de dióxido de enxofre no final do branqueamento, uma vez que este reagente é utilizado na indústria para corrigir o pH da pasta branqueada. Por fim, e com base nos resultados apresentados na sub-secção 2.2.3, optou-se por analisar ainda o efeito do pH do extracto aquoso da pasta na estabilidade da sua brancura.

A segunda parte do trabalho tem por finalidade avaliar o impacto da substituição do último estágio D de uma sequências DEDD por um estágio P nas propriedades ópticas, estruturais e de resistência.

Na terceira e última parte são apresentados e discutidos os resultados obtidos sobre a influência dos compostos de baixo peso molecular, nomeadamente os compostos lipofílicos, no processo de reversão da brancura.

As conclusões obtidas neste trabalho sobre as sequências de branqueamento têm por base o estudo de repetibilidade apresentado no ponto I.2 do Apêndice I, assegurando desta forma

que as diferenças encontradas são independentes do modo de operação e do operador. Note-se que nestes casos, para além do erro associado a cada um dos métodos de caracterização da pasta existe o erro associado à realização da própria sequência laboratorial, nomeadamente o erro associado à homogeneização da suspensão de pasta com os reagentes.

O estudo de repetibilidade dos métodos de caracterização das pastas foi efectuado com base num duplicado e num triplicado de uma sequência, designada por sequência de referência. Para as outras sequências foi apenas efectuado um duplicado. Assim, a reversão da brancura da pasta de referência é apresentada como a média de três valores e nos outros casos como a média de dois valores, o mesmo é válido para a brancura das pastas à saída de cada estágio. Para além da média, foram calculados o desvio padrão e o coeficiente de variação e este último comparado com o coeficiente obtido nos estudos de repetibilidade. Este procedimento permitiu aferir se as sequências realizadas com as mesmas condições de operação eram iguais entre si no que respeita à brancura e reversão da brancura, sendo os restantes parâmetros de caracterização das pastas apenas determinados para uma das sequências.

Por forma a facilitar a análise, os resultados apresentados sobre forma gráfica incluem o desvio-padrão. No Apêndice II podem ser consultados os valores médios dos ensaios, bem como os respectivos desvios padrão e coeficiente de variação.

O consumo e o teor residual de dióxido de cloro apresentados neste capítulo são expressos como cloro activo.

4.1 Factores Processuais – Sequência DEDD

4.1.1 Estágio D₀

Fixando as propriedades da pasta crua, as variáveis de operação que podem ser manipuladas num estágio D₀ são a temperatura, a carga de dióxido de cloro e a carga de ácido. O objectivo desta sub-secção é então analisar o impacto destas variáveis na estabilidade da brancura da pasta final e estudar o caso particular da reversão da brancura

no estágio D_0 , referido anteriormente por outros investigadores (Savoie e Tessier, 2001; Eiras e Colodette, 2003) e que envolve as variáveis temperatura e tempo de reacção.

Temperatura e Tempo de Reacção

Para estudar o fenómeno de reversão de brancura no estágio D_0 efectuaram-se duas séries de ensaios à temperatura de 60 e 90 °C, onde se variou o tempo de reacção e se manteve constante a carga de reagentes. Uma vez que a temperatura típica de um estágio D_0 é aproximadamente 55 °C, optou-se por realizar uma das séries a 60 °C e outra a 90 °C, sendo esta última a temperatura normalmente aplicada no estágio D_{HT} . Por sua vez, a série a 60 °C permite analisar o efeito que um ligeiro aumento na temperatura de um estágio D_0 convencional tem na brancura da pasta à saída deste estágio.

Na realização destes ensaios laboratoriais foi utilizada a pasta crua A (ver Tabela 3.1) e as condições de operação apresentam-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições de operação utilizadas nos ensaios laboratoriais para estudar o fenómeno de reversão da brancura no estágio D_0 .

Temperatura D_0 (°C)	Consistência (%)	Carga de ClO_2 (%, como Cl_2 activo)	Carga de H_2SO_4 (%)
60	10	3,0	0,3
90	10	3,0	0,3

O perfil de brancura da pasta para as duas séries ilustra-se na Figura 4.1.

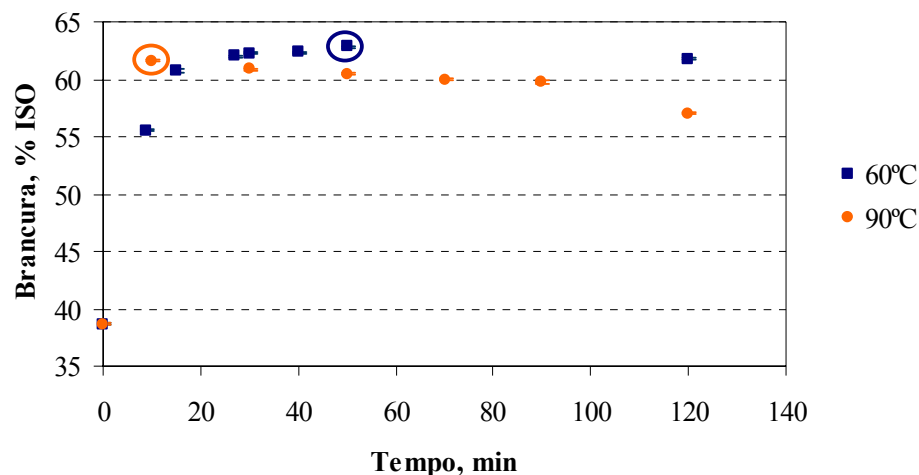


Figura 4.1: Perfil de brancura das pastas após o estágio D₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

Na figura anterior está assinalado por um círculo o ponto onde ocorre uma perda de brancura da pasta para cada uma das séries. Constatase que esta perda é sobretudo acentuada para a temperatura de 90 °C, verificando-se um decréscimo na brancura logo a partir dos 10 minutos de reacção. Resultados similares foram obtidos por Eiras e Colodette (2003) para o estágio D₀ realizado a 95 °C. No caso da série realizada a 60 °C, este decréscimo só se observa para tempos de reacção superiores a 50 minutos. Assim, num estágio D₀ convencional, com tempos de residência na ordem dos 30-40 minutos, um aumento na temperatura de 55 °C para 60 °C pode não implicar a perda de brancura da pasta. Segundo Uchida *et al.* (1999), esta perda deve-se à formação de estruturas do tipo estilbeno na lenhina residual com novos grupos OH fenólicos. Uma vez que o dióxido de cloro reage com as unidades fenólicas da lenhina, pode supor-se que estas novas estruturas irão ser removidas nos estágios D a jusante.

Para avaliar o perfil da concentração de cromóforos na pasta foi determinado o coeficiente específico de absorção de luz (Figura 4.2).

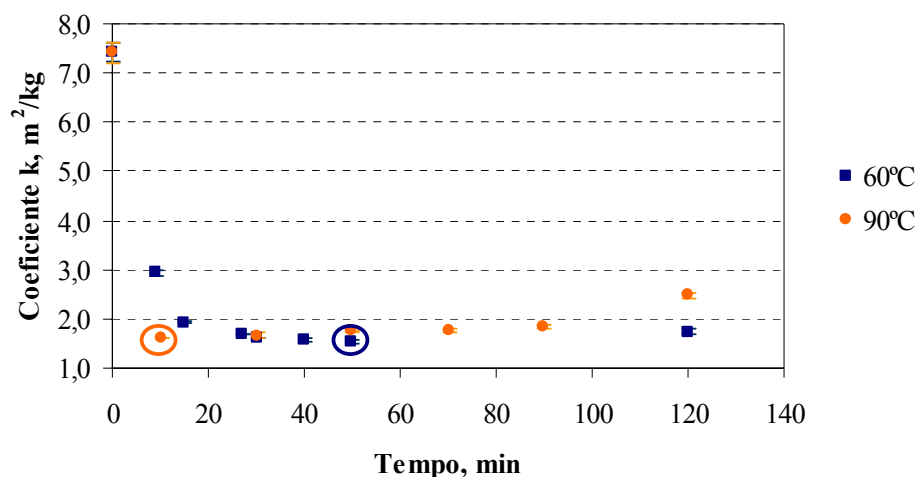


Figura 4.2: Perfil do coeficiente específico de absorção de luz das pastas após o estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

Como seria de esperar, o ponto onde ocorre a perda de brancura coincide com o aumento na concentração de cromóforos na pasta. No caso da série realizada a 60 °C esse aumento é pouco acentuado, tal como acontece para a reversão da sua brancura.

Uma vez que a carga de dióxido de cloro aplicada em ambas as séries foi mantida constante, pode supor-se que a formação de novas estruturas cromóforas resulta de um teor de dióxido de cloro residual nulo (Tabela 4.2). De referir que os filtrados obtidos continham cloro para os tempos iniciais.

Tabela 4.2: Perfis de concentração de dióxido de cloro (como cloro activo) e de cloro (Cl_2) nos filtrados obtidos no estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

Tempo (min)	60 °C		90 °C	
	[ClO ₂] (g/l) (*)	[Cl ₂] (g/l)	[ClO ₂] (g/l) (*)	[Cl ₂] (g/l)
9	0,581	0,104	---	---
10	---	---	0,000	0,010
15	0,160	0,098	---	---
27	0,000	0,030	---	---
30	0,000	0,009	0,000	0,000
40	0,000	0,000	---	---
50	0,000	0,000	0,000	0,000

Continua na página seguinte

Continuação da página anterior

Tempo (min)	60 °C		90 °C	
	[ClO ₂] (g/l) (*)	[Cl ₂] (g/l)	[ClO ₂] (g/l) (*)	[Cl ₂] (g/l)
60	0,000	0,000	---	---
70	---	---	0,000	0,000
90	---	---	0,000	0,000
120	0,000	0,000	0,000	0,000

(*) Como cloro activo

Com base nos valores da tabela anterior, constata-se que o aumento da temperatura se reflecte no consumo de dióxido de cloro. Assim, na série a 90 °C o teor de dióxido de cloro residual é zero ao fim de 10 minutos de reacção, enquanto que a 60 °C o desaparecimento do dióxido de cloro só foi detectado ao fim de 27 minutos.

No que respeita ao índice kappa das pastas, a Figura 4.3 ilustra o perfil obtido para cada uma das séries, podendo constatar-se que as estruturas presentes na pasta e passíveis de serem oxidadas pelo permanganato de potássio vão diminuindo assintoticamente para o mesmo valor nas duas séries.

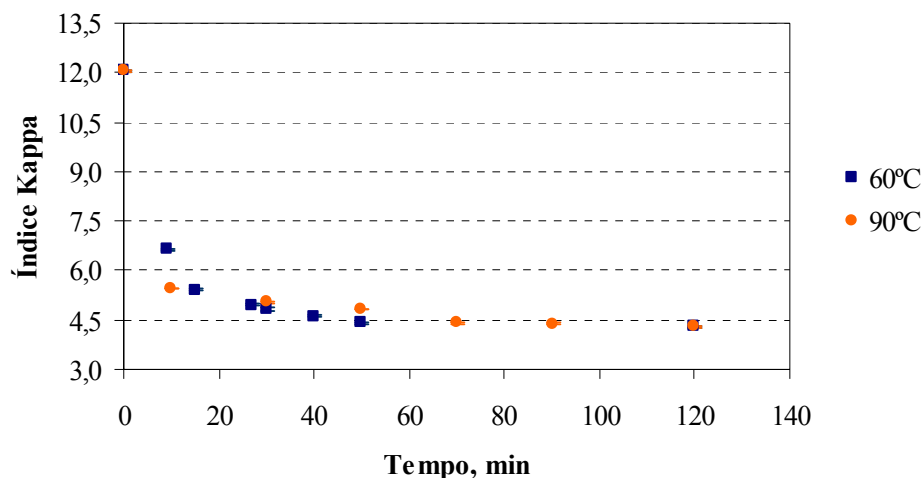


Figura 4.3: Perfil do índice kappa das pastas após o estágio D₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

Como a velocidade de deslenhificação pelo dióxido de cloro é fortemente dependente da temperatura de reacção (Barroca, 2003), seria expectável obter um maior decréscimo no índice kappa no caso do ensaio a 90 °C. No entanto, o efeito da temperatura só é

observável nos instantes iniciais ($t \approx 10$ minutos). À medida que o tempo de reacção avança e os teores de dióxido de cloro e cloro residuais tendem para zero, o decréscimo no índice kappa é praticamente idêntico nas duas séries. Dado que é conhecida a interferência de compostos, como o ácido hexenurónico e outras estruturas contendo grupos carbonilo e duplas ligações, na determinação do índice kappa, optou-se por determinar para alguns dos tempos de residência os teores de lenhina e de HexA nas pastas. A Figura 4.4 ilustra os resultados experimentais obtidos para o teor de lenhina nas pastas após o estágio D_0 .

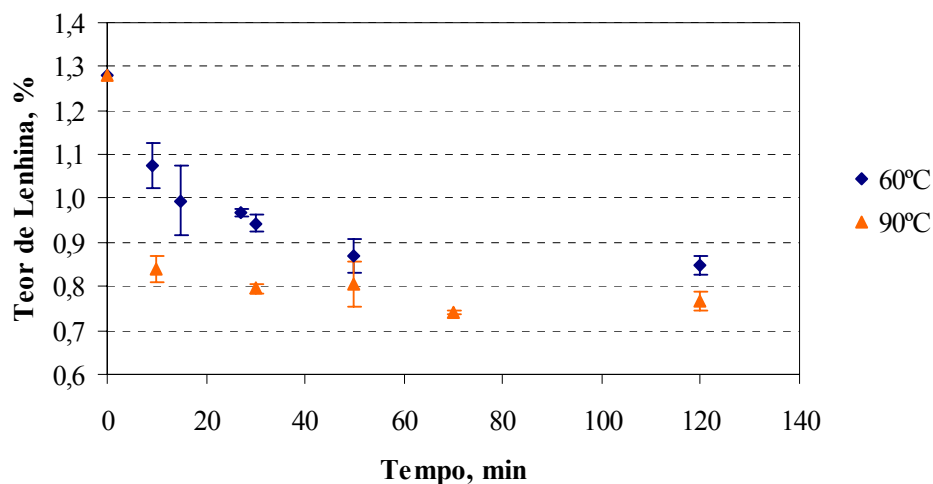


Figura 4.4: Perfil do teor de lenhina das pastas após o estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

A diminuição no teor de lenhina é mais acentuada à temperatura de 90 °C, sendo este efeito mais notório nos tempos iniciais de reacção ($t \approx 10$ minutos), onde ainda existe dióxido de cloro disponível para reagir com a lenhina. Este efeito da temperatura na taxa de deslenhificação (razão entre a redução do teor de lenhina em cada instante de tempo e o teor de lenhina da pasta crua) é visível nos resultados apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Taxa de deslenhificação das pastas submetidas a um estágio D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

Tempo (min)	Taxa de Deslenhificação (%)	
	60 °C	90 °C
9	16	---
10	---	34
15	22	---
27	24	---
30	26	38
50	32	37
70	---	42
120	34	40

Comparando os resultados apresentados nas Tabelas 4.2 e 4.3 constata-se que a remoção de lenhina também ocorre quando os teores de dióxido de cloro e de cloro residuais são nulos, sugerindo que existem outras espécies químicas em solução, como o ácido hipocloroso, que reagem com a lenhina e explicam o seu abaixamento na ausência de dióxido de cloro em solução.

Relativamente ao teor de HexA nas pastas após o estágio D_0 , a Figura 4.5 ilustra a sua variação para a temperatura de reacção a 60 °C e a 90 °C.

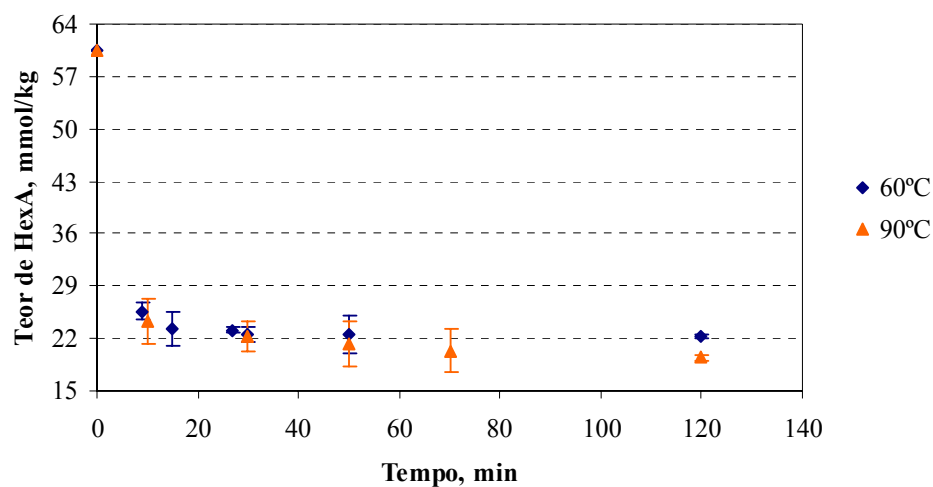


Figura 4.5: Perfil do teor de HexA nas pastas após o estágios D_0 realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C.

A variação do teor de HexA com o tempo de reacção exhibe um perfil semelhante para as duas temperaturas: um decréscimo inicial muito rápido, seguido de uma fase lenta. A análise dos perfis apresentados nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 sugerem que para tempos de reacção elevados, particularmente a 90 °C, se formam novas estruturas que consomem permanganato de potássio, contribuindo assim para o índice kappa.

O decréscimo no teor de HexA nas pastas (razão entre a redução do teor de HexA em cada instante de tempo e o teor de HexA da pasta crua) encontra-se registado na Tabela 4.4, bem como o valor de pH nos filtrados obtidos em cada ensaio.

Tabela 4.4: Decréscimo no teor de HexA nas pastas submetidas a um estágio D₀ realizado à temperatura de 60 °C e 90 °C e o respectivo pH nos filtrados.

Tempo (min)	Decréscimo no Teor de HexA (%)		pH	
	60 °C	90 °C	60 °C	90 °C
9	58	---	2,3	---
10	---	60	---	2,7
15	62	---	2,5	---
27	62	---	2,5	---
30	63	63	2,4	2,8
50	63	65	2,4	2,7
70	---	67	---	2,6
120	63	68	2,3	2,5

Os valores obtidos evidenciam o efeito do aumento da temperatura associado a tempos de reacção elevados na degradação do HexA, o que corrobora resultados obtidos por diversos autores relativamente ao novo estágio D_{HT} (Eiras e Colodette, 2001, 2003; Ragnar e Dahllöf, 2002; Eiras *et al.*, 2003). A diminuição do pH ao longo da reacção, devido à formação de ácidos, permite manter as condições necessárias à eliminação de HexA. O pH do filtrado da série a 90 °C é sempre superior à de 60 °C. Este facto pode ser explicado pela diminuição da concentração do ácido hipocloroso com a temperatura, devido ao aumento do seu consumo na reacção com o ião clorito e que conduz à formação do ião clorato (Barroca, 2003; Ni, 1992).

O tipo de estruturas formadas a partir do instante em que ocorre a perda de brancura no estágio D₀ pode condicionar o comportamento da pasta nos estágios seguintes. Assim, é necessário verificar se esta reversão se reflecte na brancura e na estabilidade da brancura

da pasta final. Para tal realizaram-se sequências de branqueamento onde as condições foram manipuladas de forma a garantir a perda de brancura da pasta no estágio D_0 . De entre as variáveis de operação optou-se por alterar a temperatura. O efeito do aumento desta variável na estabilidade da brancura da pasta final é importante, sobretudo quando se trata do novo estágio D_{HT} a 90 °C.

As condições de operação aplicadas na sequência de referência e nas sequências I e II encontram-se nas Tabelas 3.2 e 3.3, respectivamente. No entanto, e para facilitar a análise, a tabela a seguir apresenta o consumo global de dióxido de cloro para cada sequência e a sua temperatura de reacção. No caso do dióxido de cloro são apresentados entre parêntesis os consumos nos estágios D_0 , D_1 e D_2 , respectivamente. Importa ainda referir que na realização destas sequências foi utilizada a pasta crua B (ver Tabela 3.1).

Tabela 4.5: Consumo global de dióxido de cloro e temperatura no estágio D_0 para a sequência de referência e sequências I e II.

	Sequência Ref. ^a	Sequência I	Sequência II
Consumo ClO_2 ($D_0+D_1+D_2$) (%, como Cl_2 activo)	5,80 (3,20+2,00+0,60)	5,80 (3,20+2,00+0,60)	5,80 (3,20+2,00+0,60)
Temperatura D_0 (°C)	55	70	90
Tempo (min)	40	40	40

Os resultados apresentados na tabela anterior mostram que o consumo de dióxido de cloro é igual para as três sequências.

Os valores do índice kappa das pastas após o estágio D_0 e após o estágio E_1 encontram-se representados na Figura 4.6.

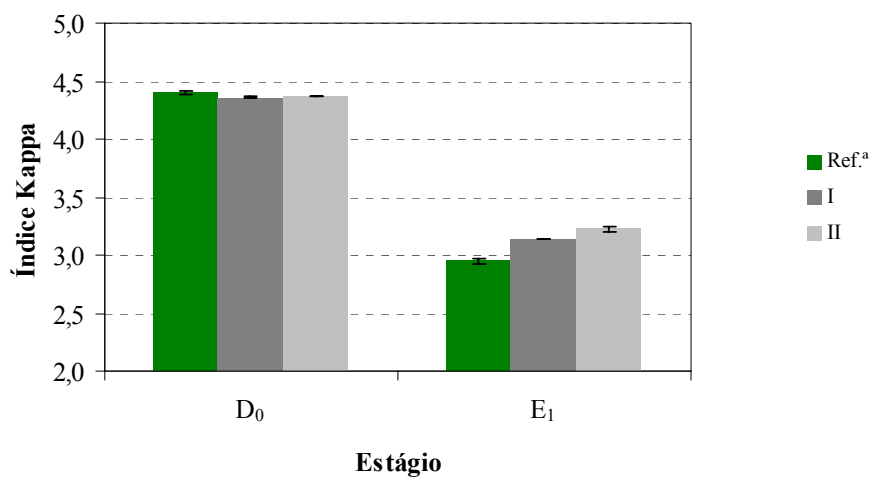


Figura 4.6: Índice kappa das pastas após os estágios D₀ e E₁ da sequência de referência e das sequências I e II.

Como se observa na Figura 4.6, e à semelhança dos resultados apresentados na Figura 4.3, no estágio D₀ não se registam diferenças entre os valores do índice kappa das pastas. Contudo, verifica-se que os índice kappa das três pastas à saída do estágio E₁ são diferentes, sugerindo que algumas das estruturas formadas por aumento da temperatura no primeiro estágio com dióxido de cloro, e que contribuem para o índice kappa, não são removidas por extracção alcalina.

O perfil de brancura das pastas nas diferentes sequências de branqueamento é apresentado na Figura 4.7.

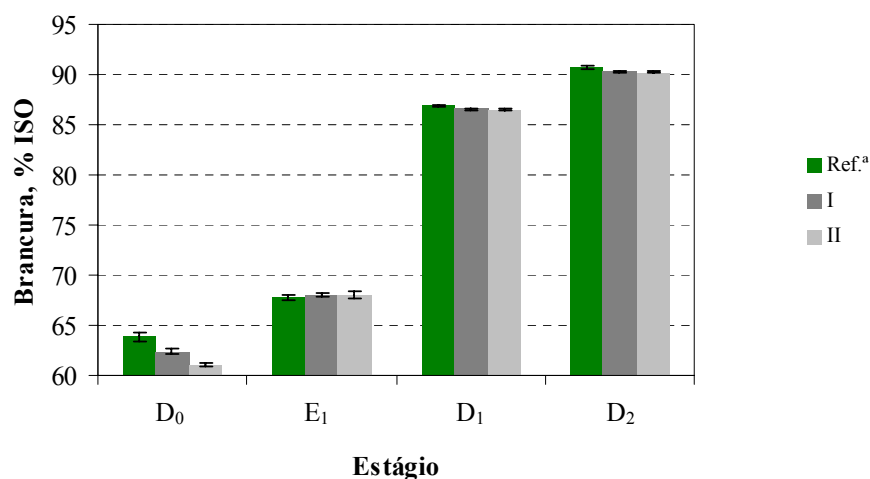


Figura 4.7: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e nas sequências I e II.

Os resultados obtidos permitem concluir que a perda de brancura no primeiro estágio de deslenhificação não se repercute na pasta final, podendo a brancura das três pastas finais ser considerada idêntica. Verifica-se ainda que à medida que a temperatura do estágio D₀ aumenta, a brancura da pasta diminui. Este fenómeno foi observado no estudo anterior (ver Figura 4.1) e pode ser justificado pela formação de novas estruturas cromóforas em consequência do aumento da temperatura e ao facto do dióxido de cloro residual apresentar um teor nulo. Contudo, os ganhos apresentados na Tabela 4.6 evidenciam que a perda de brancura no estágio D₀ por aumento da temperatura consegue ser recuperada no estágio E₁, tal como referido por Savoie e Tessier (2001).

Tabela 4.6: Ganho de brancura em cada um dos estágios das sequências estudadas.

Estágio	Ganho de Brancura (%) ^(*)		
	Sequência Ref. ^a	Sequência I	Sequência II
D ₀	76	72	69
E ₁	6	9	11
D ₁	28	27	27
D ₂	4	4	4

(*) Ganho de brancura no estágio i relativamente ao estágio i-1: $\frac{(B_i - B_{i-1})}{B_{i-1}} \times 100\%$

Os coeficientes específicos de absorção da luz, k, das pastas em cada um dos estágios D₀ e D₂ são apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9. Optou-se deliberadamente por não determinar o coeficiente k nos estágios E₁ e D₁, uma vez que o objectivo foi verificar se a diferença entre os teores de cromóforos nas pastas à saída do estágio D₀ é visível nas pastas finais.

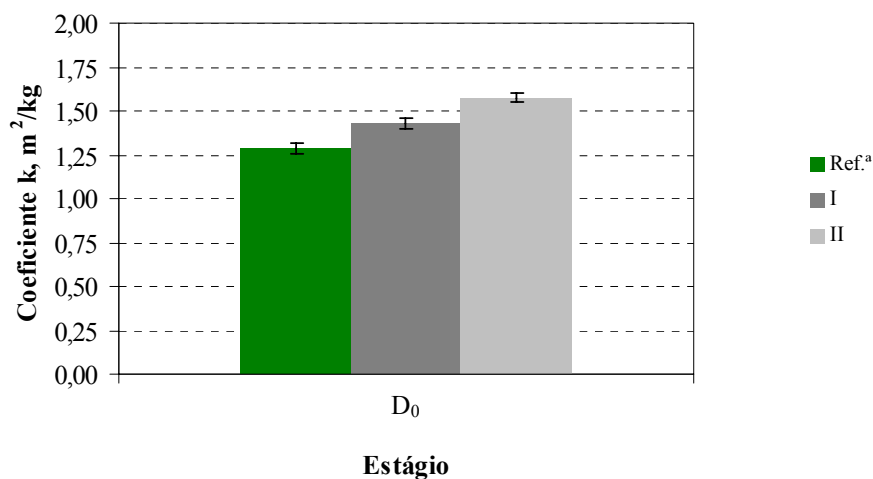


Figura 4.8: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz da pasta à saída do estágio D_0 para a sequência de referência e sequências I e II.

O aumento do coeficiente k com a temperatura do estágio D_0 , como ilustra a Figura 4.8, confirma a formação de novos cromóforos. Contudo, e pela análise da Figura 4.9, confirma-se a degradação desses cromóforos nos estágios seguintes, muito provavelmente na primeira extracção alcalina. Observa-se ainda que nas sequências I e II, a concentração de cromóforos nas pastas finais é idêntica.

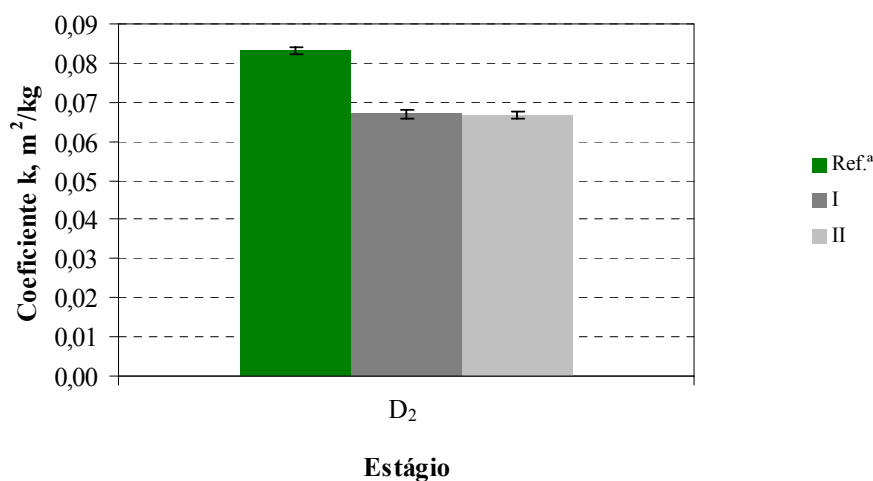


Figura 4.9: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz da pasta à saída dos estágios D_2 para a sequência de referência e sequências I e II.

Para verificar o impacto que o aumento da temperatura no estágio D_0 tem no grau de polimerização médio dos polissacarídeos da pasta final, determinou-se a sua viscosidade intrínseca. Os resultados são apresentados na Figura 4.10, e como se pode constatar, há uma diminuição na viscosidade intrínseca das pastas obtidas pelas sequências I e II, ou seja, o aumento significativo da temperatura no estágio D_0 provocou alguma degradação dos polissacarídeos da pasta, muito provavelmente por hidrólise ácida (Sjöström, 1981).

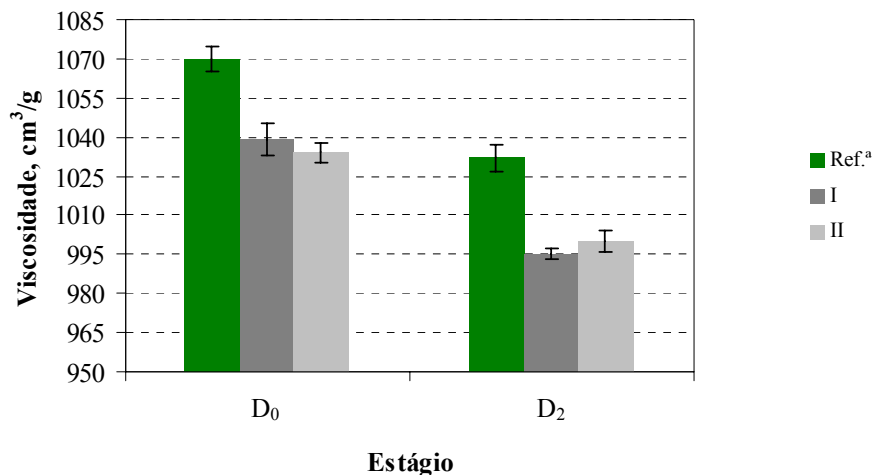


Figura 4.10: Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios D_0 e D_2 para a sequência de referência e sequências I e II.

A Figura 4.11 ilustra os resultados obtidos para a reversão da brancura das pastas finais.

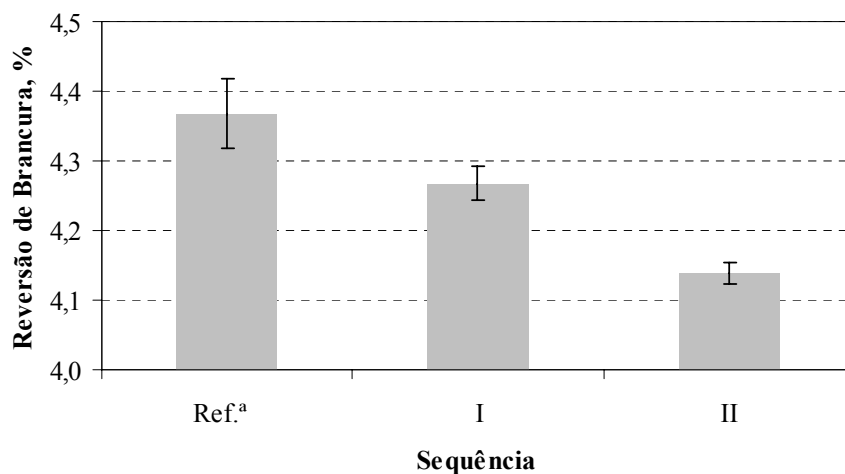


Figura 4.11: Reversão da brancura das pastas obtidas a partir da sequência de referência e das sequências I e II.

Apesar de ocorrer uma perda de brancura no estágio D_0 quando a temperatura aumenta de 55°C para 90 °C, os resultados mostram que um acréscimo na temperatura do estágio permite diminuir a reversão da brancura da pasta final. Com base nos resultados ilustrados nas Figuras 4.4 e 4.5, pode ainda supor-se que a menor reversão da brancura se deve a um menor teor de lenhina na pasta final. Por outro lado, e de acordo com Suess *et al.* (2004), o aumento da temperatura no estágio D_0 também permite diminuir as estruturas do tipo quinona nas pastas. Assim, pode concluir-se que o aumento da temperatura no estágio D_0 provoca alterações a nível da composição química da pasta final com impacto positivo na estabilidade da sua brancura.

Do ponto de vista económico, os resultados obtidos neste estudo são muito interessantes para uma unidade industrial existente, em que a instalação da tecnologia DUALD™ representa um investimento significativo. Assim, mantendo constante o consumo de reagentes e para o mesmo tempo de residência, um aumento na temperatura do estágio D_0 representa uma diminuição na reversão da brancura da pasta final. Além disso, um acréscimo na temperatura deste estágio aumenta o perfil de temperatura no branqueamento, com consequências positivas na velocidade de reacção química e no processo de lavagem inter-estágios, por melhorar o processo de difusão. E como se verá na sub-secção 4.1.3, o aumento da temperatura no estágio D_2 até determinado valor, permite também melhorar a estabilidade da brancura da pasta.

Uma vez que do ponto de vista industrial nem sempre é possível manter constante o índice kappa da pasta crua à saída do cozimento, considerou-se importante analisar o seu efeito no processo de reversão da brancura no estágio D_0 . A Figura 4.12 ilustra o comportamento das duas pastas cruas quando submetidas a um estágio D_0 realizado a 55 °C e a 90 °C.

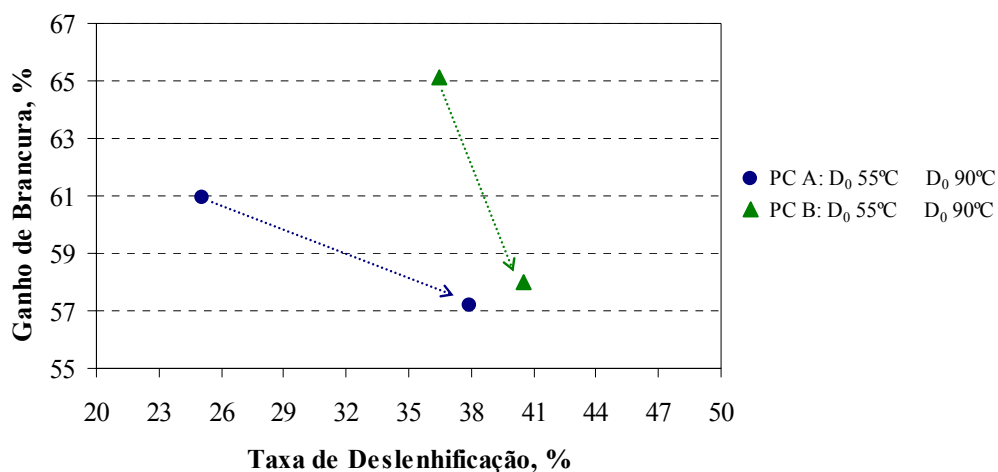


Figura 4.12: Ganho de brancura em função da taxa de deslenhificação da pastas cruas A (índice kappa: 12,05) e B (índice kappa: 12,77) submetidas a diferentes estágios D_0 .

Como se pode observar na figura anterior, a maior taxa de deslenhificação é obtida para a pasta crua B, que apresenta o teor de lenhina mais elevado, mas também a lenhina mais reactiva com o dióxido de cloro. Em ambos os casos, o aumento da temperatura no estágio D_0 de 55 °C para 90 °C implicou um aumento na taxa de deslenhificação e uma perda de brancura da pasta. A Figura 4.12 mostra ainda que as pastas têm diferentes respostas ao dióxido de cloro no estágio D_0 : a pasta crua B apresentou o maior decréscimo na brancura com o aumento da temperatura e a pasta crua A o maior incremento da taxa de deslenhificação. Estes resultados eram esperados uma vez que as pastas A e B possuem características químicas distintas (ver Tabela 3.1).

Carga de Dióxido de Cloro

Estudou-se o efeito da carga de dióxido de cloro do estágio D_0 na brancura da pasta final obtida pela sequência DEDD. Nestes ensaios foi utilizada a pasta crua B e as condições de operação do estágio D_0 encontram-se registadas na Tabela 4.7. Os restantes estágios foram realizados com as condições de operação apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 4.7: Condições de operação do estágio D_0 da sequência $D_0E_1D_1D_2$.

Tempo (min)	Temperatura D_0 (°C)	Consistência (%)	Carga de ClO_2 (% como Cl_2 activo)	Carga de H_2SO_4 (%)
40	55	10	2,8 a 3,6	0,3

Não foram efectuadas análises à pasta e ao filtrado entre estágios, pelo que só se apresentam os valores de brancura e a reversão da brancura da pasta final. No que se refere à brancura da pasta final, os resultados encontram-se ilustrados na Figura 4.13.

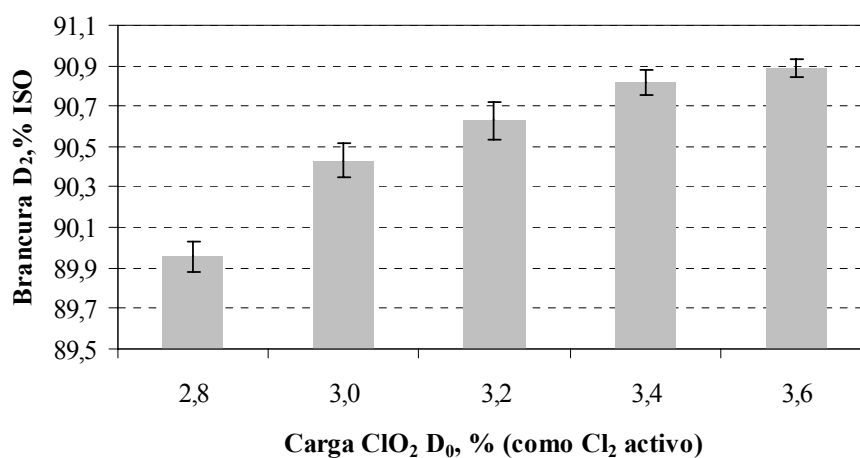


Figura 4.13: Brancura da pasta final em função da carga de dióxido de cloro, como cloro activo, adicionada no estágio D_0 .

Como se observa na Figura 4.13, o aumento da carga de dióxido de cloro no estágio D_0 permite melhorar a brancura da pasta final. Contudo se se representar graficamente o consumo total de dióxido de cloro, expresso em mg/g pasta seca, em função do ganho de brancura verifica-se que o perfil é não linear (Figura 4.14).

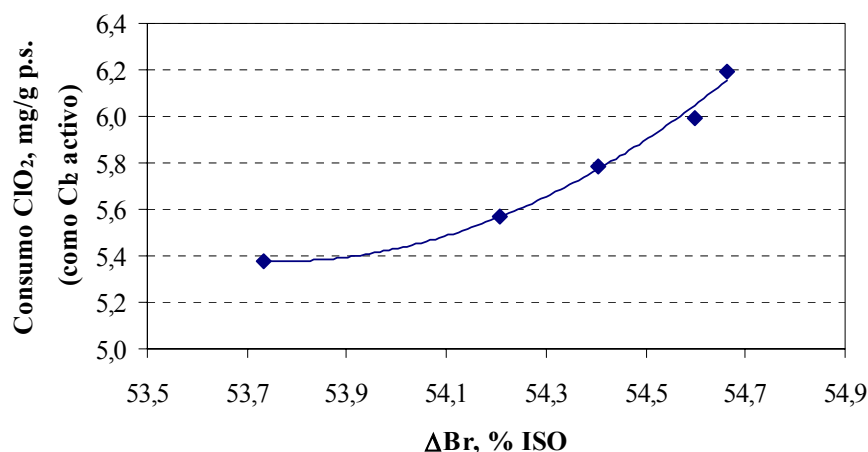


Figura 4.14: Consumo total do dióxido de cloro (como cloro activo) na sequência $D_0E_1D_1D_2$ em função do ganho de brancura da pasta ($\Delta B = B_{\text{Pasta Branca}} - B_{\text{Pasta Crua}}$).

O perfil obtido pode ser justificado pelo facto de, ao longo do estágio de branqueamento, a lenhina ir ficando cada vez mais rica em estruturas menos reactivas, exigindo assim um maior consumo de dióxido de cloro para serem degradadas; outros factores como a própria reacção do dióxido de cloro com a lenhina oxidada e com outros componentes da pasta podem também conduzir a um aumento no consumo de dióxido de cloro por acréscimo de brancura. Ilustra-se na Figura 4.15 os resultados obtido para a reversão da brancura

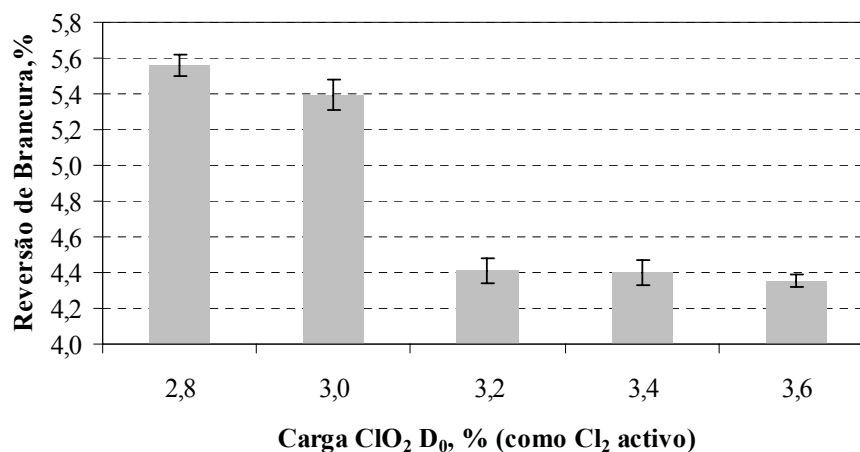


Figura 4.15: Reversão da brancura da pasta final em função da carga de dióxido de cloro, como cloro activo, adicionada no estágio D_0 .

O aumento da carga de dióxido de cloro no D_0 permitiu melhorar a estabilidade da brancura da pasta final. Resultados similares foram obtidos para o aumento da carga de dióxido de cloro no estágio D_1 (Suess e Leporini, 2004). Contudo, a partir de uma carga de dióxido de cloro igual a 3,2 %, a diminuição na reversão da brancura não é significativa, pelo que no meio industrial se pode encontrar um bom compromisso entre a carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D_0 e a reversão da brancura da pasta final. Estes resultados sugerem que o aumento da carga de dióxido de cloro intensifica a oxidação e a remoção de potenciais cromóforos. O facto do dióxido de cloro ser um reagente com elevada selectividade (Barroca, 2003; Reeve, 1996), permite preservar a celulose enquanto degrada a lenhina e estruturas contendo ligações duplas, o que pode justificar o aumento da estabilidade da brancura da pasta com a carga de dióxido de cloro.

Carga de Ácido Sulfúrico

A adição de ácido sulfúrico (ou ácido clorídrico) à pasta para correcção do pH antes da adição de dióxido de cloro no estágio D_0 é prática comum nas indústrias de pasta. Esta correcção é feita para neutralizar algum *carryover* alcalino e permite estabelecer um intervalo óptimo de pH que minimize a formação de espécies químicas derivadas do dióxido de cloro e que não são reactivas com a lenhina, como é o caso do ião clorato. Por outro lado, a diminuição do pH pode favorecer a hidrólise ácida do HexA formado durante o cozimento *kraft*, e por outro, a hidrólise ácida da celulose, com consequente abaixamento da viscosidade intrínseca da pasta.

As condições de operação das sequências estudadas nesta sub-secção podem ser consultadas na Tabela 3.3. No entanto, e para facilitar a análise, a Tabela 4.8 apresenta o consumo global de dióxido de cloro, bem como a variável de operação que foi alterada. Importa ainda referir que na realização destas sequências foi utilizada a pasta crua B (ver Tabela 3.1).

Tabela 4.8: Consumo global de dióxido de cloro e carga de ácido sulfúrico aplicada no estágio D₀ para a sequência de referência e sequência III.

	Sequência Ref. ^a	Sequência III
Consumo de ClO₂ (D₀+D₁+D₂)	5,80	5,80
(%, como Cl₂ activo)	(3,20+2,00+0,60)	(3,20+2,00+0,60)
Carga de H₂SO₄ (%)	0,30	1,00

Ambas as sequências foram realizadas com a mesma carga global de dióxido de cloro, observando-se também um consumo idêntico.

No que respeita ao valor de pH do filtrado que acompanha a pasta à saída do estágio D₀, os resultados são apresentados na Tabela 4.9, onde se pode ver que a sequência III registou um valor de pH ligeiramente inferior ao limite mínimo do intervalo tipicamente utilizado na indústria.

Tabela 4.9: Valores de pH no filtrado à saída dos estágios D₀.

Sequência	pH
Ref. ^a	2,6
III	2,3
Valores Típicos - Indústria	2,5-3,0

No que diz respeito ao índice kappa das pastas no final dos estágios D₀ e E₁, os resultados são apresentados na Figura 4.16.

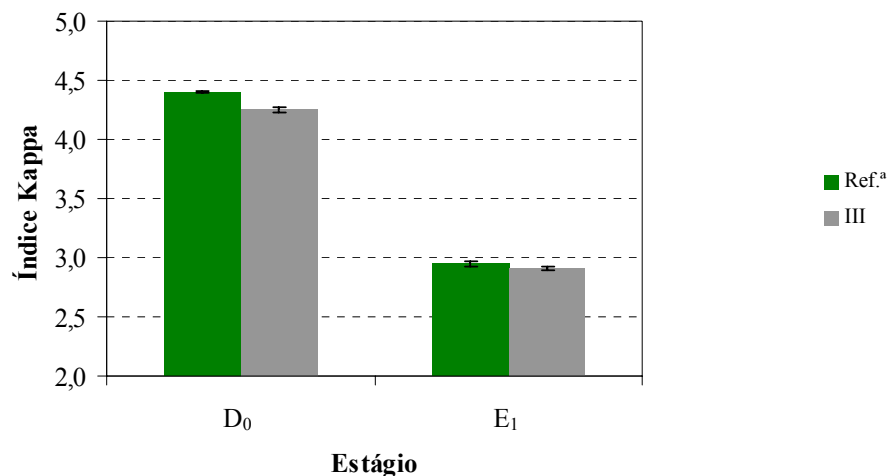


Figura 4.16: Índice kappa das pastas no final dos estágios D_0 e E_1 da sequência de referência e da sequências III.

A figura anterior mostra que o índice kappa das duas pastas no final do estágio D_0 diminui ligeiramente com o aumento da carga de ácido sulfúrico, muito provavelmente devido ao favorecimento de mecanismos de hidrólise ácida do HexA. Contudo, não se observam diferenças significativas nas pastas após o estágio E_1 .

O perfil de brancura das pastas ao longo dos estágios de branqueamento é ilustrado na Figura 4.17 para as duas sequências.

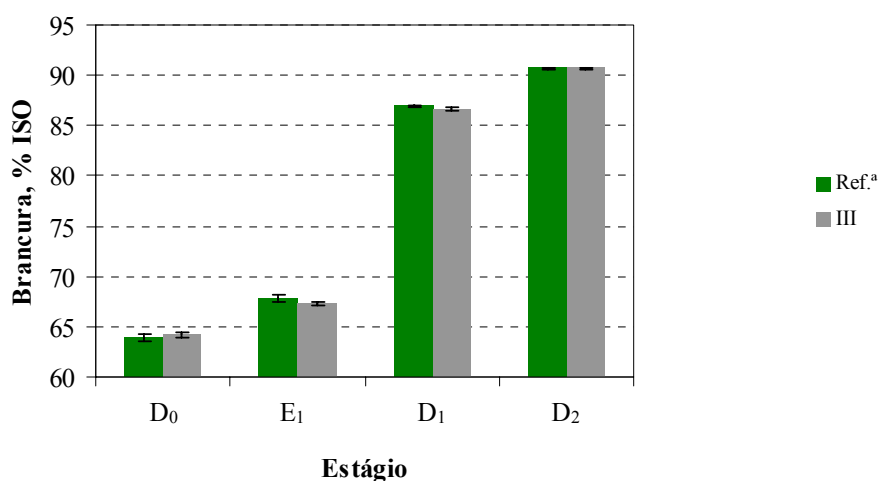


Figura 4.17: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e na sequência III.

Como se observa na figura anterior, as duas pastas finais apresentam brancuras idênticas. No caso da sequência III, salienta-se o menor ganho de brancura no estágio E_1 , que pode resultar do consumo de hidróxido de sódio na neutralização de ácidos.

No que respeita à estabilidade da brancura, os resultados são muito interessantes porque a maior reversão da brancura obtém-se para a pasta da sequência III (Figura 4.18), apesar de os resultados obtidos para o índice kappa sugerirem a ocorrência de mecanismos de hidrólise ácida do HexA.

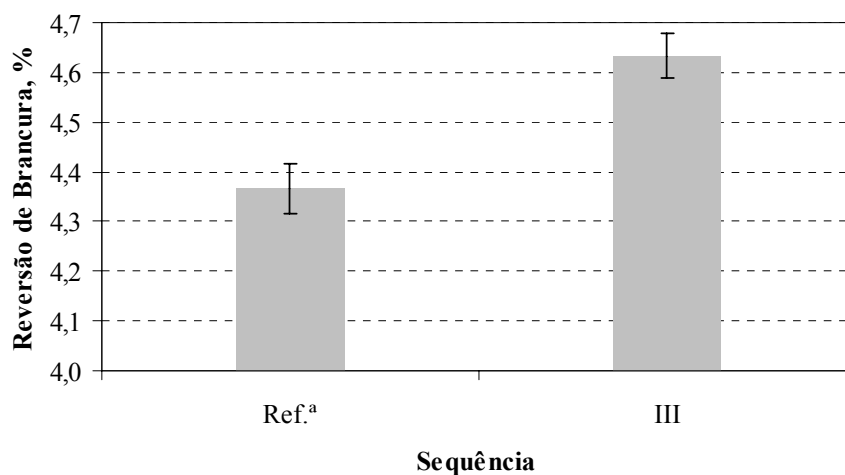


Figura 4.18: Reversão da brancura das pastas na sequência de referência e na sequência III.

A Figura 4.18 permite concluir que a aplicação de uma carga elevada de ácido no estágio D_0 potencia a formação de cromóforos na pasta final, quando esta é submetida a tratamento térmico. Pode ainda supor-se que os cromóforos formados estarão relacionados com modificações estruturais na lenhina e nos polissacarídeos, induzidas pelo abaixamento do pH. Determinou-se ainda a viscosidade intrínseca da pasta à saída dos estágios D_0 e D_2 para verificar o impacto que a aplicação de uma carga elevada de ácido na fase D_0 tem nesta propriedade química (Figura 4.19).

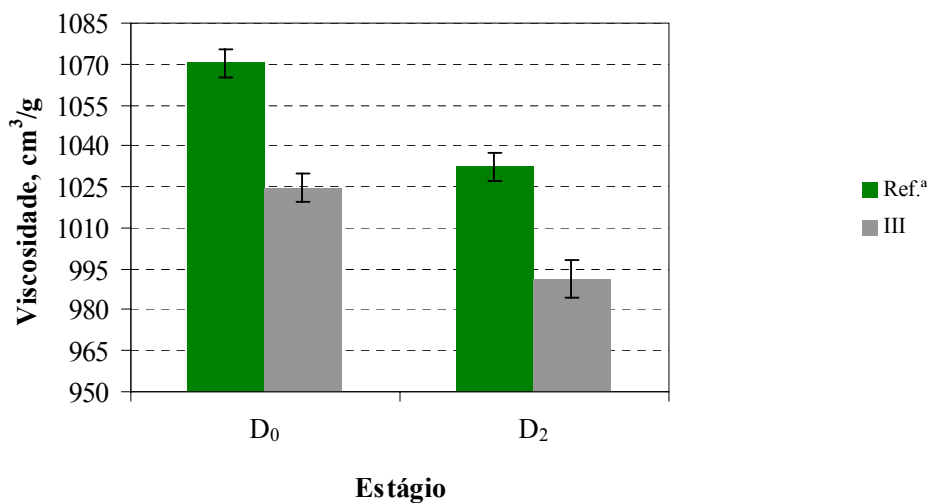


Figura 4.19: Viscosidade intrínseca da pasta à saída dos estágios D_0 e D_2 da sequência de referência e da sequência III.

Da análise da Figura 4.19, conclui-se que a carga de ácido aplicada no estágio D₀ da sequência III provocou uma diminuição de 45 unidades na viscosidade intrínseca da pasta, que se repercutiu na pasta final. O abaixamento da viscosidade intrínseca, por si só, não explica o aparecimento de cromóforos. No entanto, se houve despolimerização por hidrólise ácida, é de supor que monómeros ou oligómeros resultantes desta hidrólise possam sofrer reacções de degradação ácida, levando à formação de cromóforos (Forsskåhl *et al.*, 2000; Beyer *et al.*, 1999 e Theander, 1987). Os resultados obtidos levam a supor que existe um ponto a partir do qual a degradação dos polissacarídeos se torna acentuada e prejudicial em termos da reversão da brancura, não compensando por isso o efeito favorável que a adição de ácido poderá ter eventualmente na redução do teor de HexA. Assim, conclui-se que a adição de ácido na pasta à entrada do estágio D₀ deve ser moderada, o que representa menores custos de produção e pode em alguns casos representar menores custos de manutenção, uma vez que os ácidos fortes usados podem causar problemas graves de corrosão. Além disso, com a aplicação de estágios de lavagem de pasta crua mais eficientes, o *carryover* de lixívia negra para o branqueamento pode não justificar esta adição.

4.1.2 Estágio de Extracção Alcalina Reforçado com Peróxido de Hidrogénio

O estágio de extracção alcalina após uma etapa ácida de deslenhificação com dióxido de cloro desempenha um papel importante no comportamento global de uma sequência de branqueamento. O reforço deste estágio com oxigénio e/ou peróxido de hidrogénio é uma técnica recorrente na indústria para reduzir o consumo de dióxido de cloro (Berry, 1996; Henrique *et al.*, 2000). Assim, torna-se pertinente analisar a combinação da adição de peróxido de hidrogénio no estágio E₁ com a redução da carga de dióxido de cloro nos estágios D₁ e D₂ para concluir sobre os efeitos na estabilidade da brancura da pasta *kraft* de *E. globulus* branqueada.

Realizou-se uma sequência DE_PDD em que a carga de reagentes foi ajustada para obter uma brancura final idêntica à da sequência de referência. A Tabela 4.10 apresenta o consumo global de dióxido de cloro e inclui o valor das cargas de hidróxido de sódio e

peróxido de hidrogénio aplicadas no estágio de extracção alcalina. Na realização desta sequência foi utilizada a pasta crua B (ver Tabela 3.1).

Tabela 4.10: Consumo global de dióxido de cloro e cargas de hidróxido de sódio e peróxido de hidrogénio aplicadas no estágio de extracção alcalina na sequência de referência e na sequência IV.

	Sequência Ref. ^a	Sequência IV
Consumo de ClO_2 ($D_0+D_1+D_2$)	5,80	5,50
(%, como Cl_2 activo)	(3,20+2,00+0,60)	(3,20+1,90+0,40)
Carga de NaOH (%)	2,00	1,60
Carga de H_2O_2 (%)	0,00	0,30

As condições de operação aplicadas no estágio E_p da sequência IV permitiram obter um pH final igual a 10,9.

Na Figura 4.20 é apresentado o índice kappa das pastas à saída dos estágios D_0 e E_1/E_p para cada sequência.

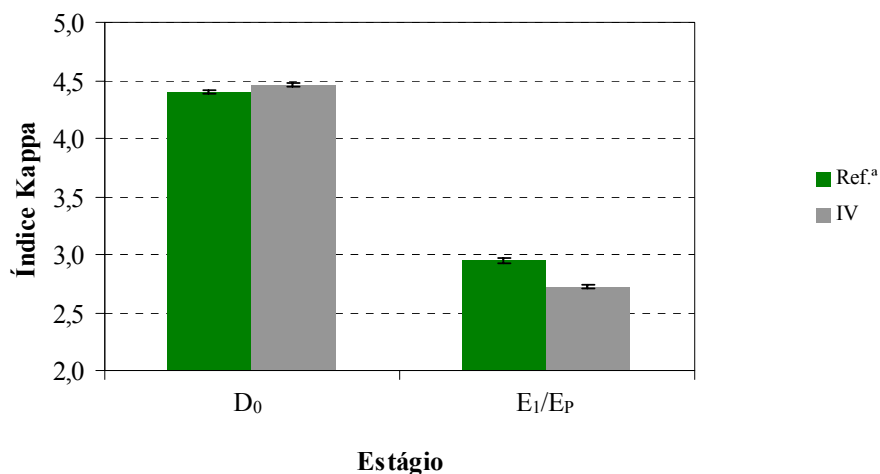


Figura 4.20: Índice kappa das pastas à saída dos estágios D_0 e E_1/E_p da sequência de referência e da sequência IV.

A semelhança entre os valores obtidos para o índice kappa da pasta após o estágio D_0 revela a repetibilidade dos ensaios. Na figura anterior pode ainda ser constatado que o reforço da extracção alcalina com peróxido de hidrogénio diminuiu o índice kappa da pasta à saída deste estágio. Este resultado pode ser explicado pela formação de espécies radiculares que podem participar em reacções de deslenhificação e despolimerização

(Heitner, 1996). A diminuição na viscosidade intrínseca da pasta após o estágio E_P que é observada na Figura 4.21 vem validar a hipótese acima formulada.

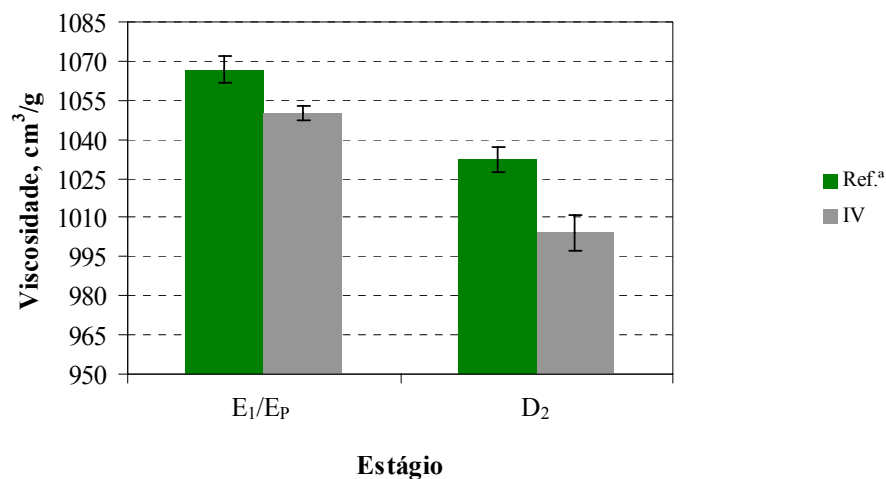


Figura 4.21: Viscosidade intrínseca das pastas à saída dos estágios E_1/E_P e D_2 da sequência de referência e da sequência IV.

No que se refere à brancura da pasta final, a Figura 4.22 mostra que as duas sequências produzem pastas com brancuras idênticas.

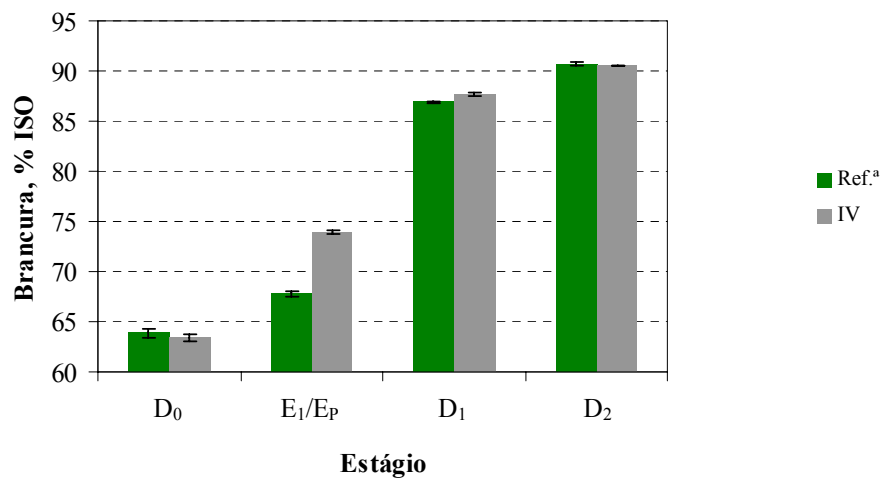


Figura 4.22: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e na sequência IV.

Assim, mantendo a brancura pretendida, o reforço do estágio de extracção alcalina com peróxido de hidrogénio permitiu reduzir o consumo global de dióxido de cloro, sendo esta redução muito vantajosa do ponto de vista ambiental e económico.

O aumento da brancura da pasta após o estágio E_P é acompanhado por uma diminuição do coeficiente específico de absorção da luz, como se pode ver na Figura 4.23, o que confirma a eliminação pelo peróxido de hidrogénio de grupos cromóforos na pasta.

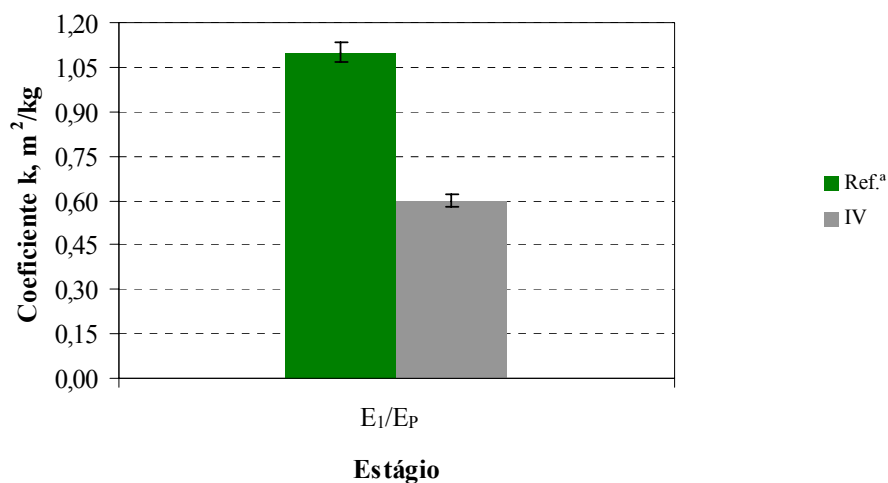


Figura 4.23: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz das pastas à saída do estágio E_1/E_P para a sequência de referência e sequência IV.

No que respeita ao valor do coeficiente k das pastas finais, a Figura 4.24 mostra que a menor concentração de cromóforos na pasta à saída do estágio E_P se repercute na pasta final. Pode ainda supor-se que o tipo de cromóforos nas pastas finais será diferente, uma vez que a acção do peróxido de hidrogénio e do dióxido de cloro sobre os componentes da pasta é também diferente (Dence, 1996).

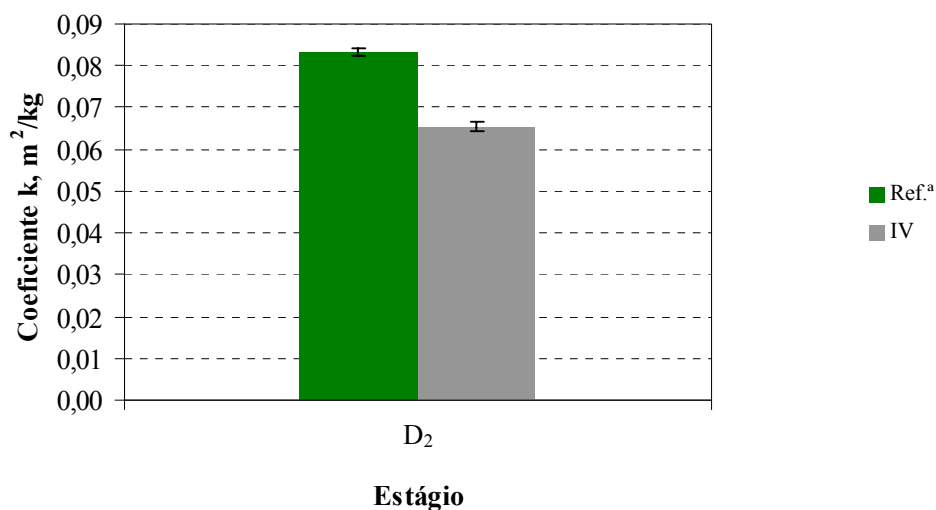


Figura 4.24: Perfil do coeficiente específico de absorção da luz das pastas finais para a sequência de referência e sequência IV.

Em termos relativos, a diferença observada na Figura 4.23 entre as pastas é maior do que a verificada entre as pastas finais (Figura 4.24), provavelmente devido à menor carga de dióxido de cloro aplicada nos estágios D_1 e D_2 da sequência 4.

Relativamente à estabilidade da brancura, não se observam diferenças significativas entre as duas sequências (Figura 4.25).

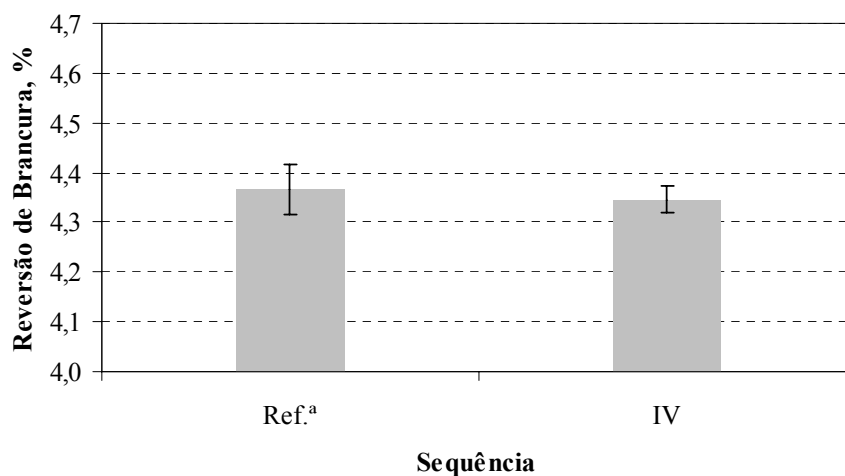


Figura 4.25: Reversão da brancura das pastas finais na sequência de referência e na sequência IV.

Os resultados ilustrados na Figura 4.25 não corroboram os obtidos por Ragnar e Dahllöf (2002) para pastas *kraft* de eucalipto. No entanto, nesse estudo o reforço do primeiro estágio de extracção alcalina com peróxido de hidrogénio é acompanhado por uma redução significativa na carga global de dióxido de cloro e que equivale a quatro quilos de dióxido de cloro (como cloro activo) por cada quilo de peróxido de hidrogénio adicionado, enquanto que no presente trabalho essa redução foi igual a um quilo de dióxido de cloro (como cloro activo) por cada quilo de peróxido de hidrogénio. Teoricamente, e com base nos equivalentes de oxidação, 1 kg de peróxido de hidrogénio pode substituir 2,09 kg dióxido de cloro (como cloro activo). A nível industrial este grau de substituição deve ser optimizado de forma a que a redução da carga global de dióxido de cloro não implique um aumento na reversão da brancura da pasta final. Esta redução pode eventualmente afectar a estabilidade da brancura por via de um acréscimo significativo no teor de lenhina residual na pasta final. Na Tabela 4.11 encontram-se os valores para os teores de lenhina residuais nas pastas obtidas a partir da sequência de referência e sequência IV.

Tabela 4.11: Teor de lenhina residual nas pastas finais obtidas a partir da sequência de referência e da sequência IV.

Sequência	Teor de Lenhina Residual (%)
Ref. ^a	0,2
IV	0,2

Os resultados mostram que a adição do peróxido de hidrogénio ao estágio de extracção alcalina, e consequente diminuição da carga de dióxido de cloro nos estágios D₁ e D₂ (um quilo de dióxido de cloro por cada quilo de peróxido de hidrogénio), não alterou o teor de lenhina residual na pasta final.

Análise Económica

Por fim, interessa efectuar uma análise económica para determinar os custos associados a cada sequência no que respeita aos reagentes. Na Tabela 4.12 estão registados os custos unitários utilizados no cálculo do custo total dos reagentes (Tabela 4.13).

Tabela 4.12: Custo unitário dos reagentes dióxido de cloro, peróxido de hidrogénio e hidróxido de sódio (base: 1.º semestre de 2005, mercado nacional).

Reagente	Custo Unitário (€/t)
Dióxido de Cloro, como cloro activo	305
Peróxido de Hidrogénio (50%)	265
Hidróxido de Sódio (50%)	130

O cálculo do custo unitário do dióxido de cloro teve por base os consumos específicos de clorato de sódio, metanol, ácido sulfúrico, vapor de baixa pressão e energia normalmente associados ao processo SVP-Lite. O custo unitário de cada uma destas parcelas teve por base preços médios praticados em 2005 (1.º semestre) no mercado nacional.

Tabela 4.13: Custo total dos reagentes na sequência de referência e na sequência IV.

Sequência	Custo Total Reagentes (€/tAD)
Ref. ^a	22,91
IV	22,55

A sequência IV implicou uma redução nos custos totais de 0,37 €/tAD, concluindo-se assim que o reforço do estágio de extracção alcalina com peróxido de hidrogénio, e consequente diminuição da carga de dióxido de cloro nos estágios D₁ e D₂, apresenta alguma vantagem do ponto de vista económico. Do ponto de vista ambiental, a redução do consumo de dióxido de cloro numa sequência ECF é igualmente benéfica e, como pode ser confirmado pelos resultados acima obtidos, a estabilidade da brancura da pasta final não é afectada.

4.1.3 Estágio D₂

Temperatura

Ferreira *et al.* (2003) realizaram uma análise multivariável para determinar os parâmetros industriais que mais afetam a estabilidade da brancura de uma pasta *kraft* de *E. globulus*. De entre os vários parâmetros analisados, e que incluíram variáveis dos processos de cozimento e branqueamento, a temperatura do estágio D₂ foi a que mais influenciou esta propriedade da pasta. Com o intuito de estudar o seu efeito no caso particular de uma pasta *kraft* ECF de *E. globulus* realizaram-se duas sequências de branqueamento onde só foi alterada a temperatura do estágio D₂.

O consumo global de dióxido de cloro em cada sequência está registado na Tabela 4.14, bem como a variável de operação que foi alterada e o seu respectivo valor. Na realização destas sequências foi utilizada a pasta crua B (ver Tabela 3.1).

Tabela 4.14: Consumo de reagentes na sequência de referência e nas sequências V e VI.

	Sequência V	Sequência Ref. ^a	Sequência VI
Consumo de ClO₂ (%, como Cl₂ activo) (D₀+D₁+D₂)	5,77 (3,20+2,00+0,57)	5,80 (3,20+2,00+0,60)	5,80 (3,20+2,00+0,60)
Temperatura D₂ (°C)	65	75	85

Da análise dos resultados apresentados na Tabela 4.14, salienta-se que o dióxido de cloro adicionado no estágio D₂ da sequência V não foi totalmente consumido. Estes resultados mostram o efeito da temperatura no consumo de dióxido de cloro: uma diminuição da temperatura diminui a velocidade de consumo de dióxido de cloro e de deslenhificação. No que se refere à brancura das pastas, os resultados são apresentados na Figura 4.26.

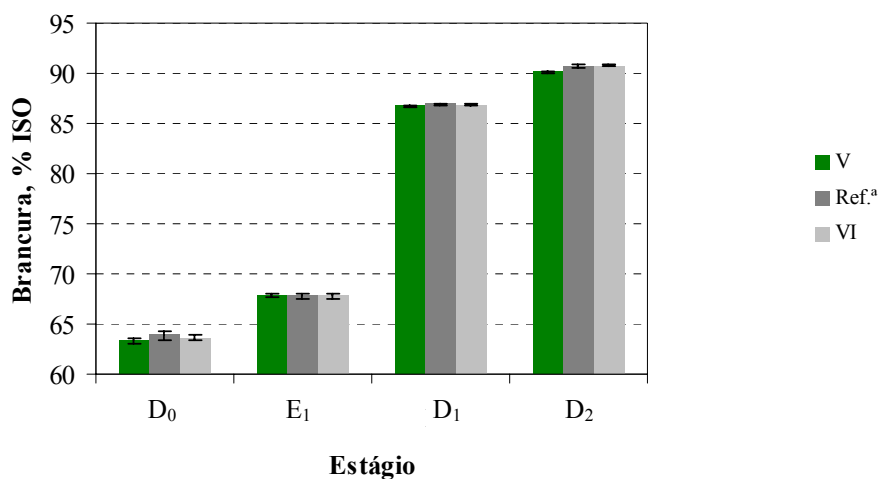


Figura 4.26: Perfil de brancura das pastas na sequência de referência e nas sequências V e VI.

A pasta obtida a partir da sequência V apresentou a menor brancura, enquanto que o aumento na temperatura do estágio D₂ para 85 °C não melhorou a brancura da pasta face à pasta de referência.

Os resultados obtidos para a reversão da brancura das três pastas mostram que após uma diminuição considerável da reversão com o aumento da temperatura dos 65 °C para os 75 °C, ocorre um aumento da reversão quando a temperatura no estágio D₂ é aumentada dos 75 °C para 85 °C (Figura 4.27).

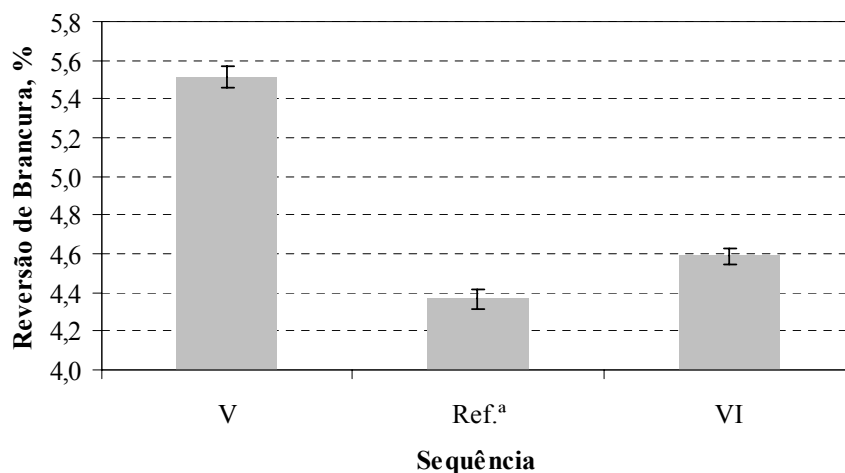


Figura 4.27: Reversão da brancura das pastas finais na sequência de referência e nas sequências V e VI.

Para confirmar a variação observada, foi recolhida uma amostra de pasta industrial à saída de um estágio D_1 e submeteu-se essa pasta a estágios D_2 com diferentes temperaturas (entre 65 °C e 85 °C). A carga de dióxido de cloro aplicada foi igual a 0,6 % (como cloro activo). Os resultados obtidos (Figura 4.28) confirmam o perfil acima observado, verificando-se que a reversão da brancura tende a diminuir com o aumento da temperatura no estágio D_2 e que a partir dos 82 °C o efeito é inverso.

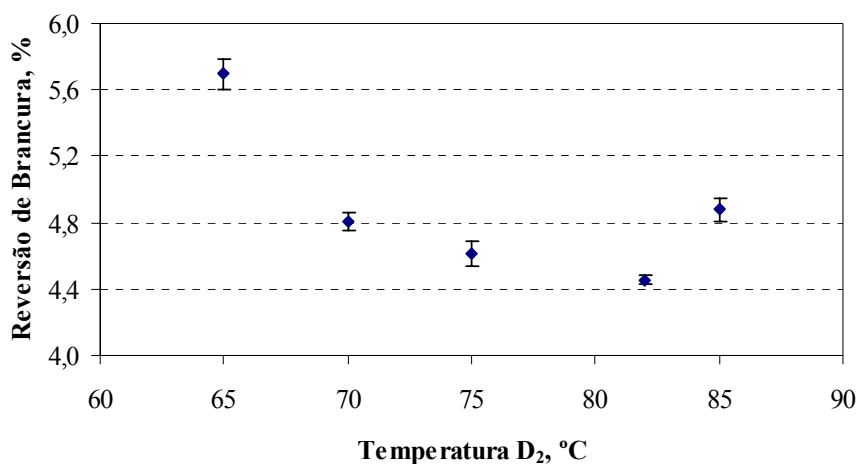


Figura 4.28: Reversão da brancura das pastas finais em função da temperatura do estágio D_2 .

Estes resultados podem ser interpretados pela ocorrência de reacções de degradação e remoção da lenhina e do HexA, por um lado, e de formação de precursores de cromóforos, por outro, ambas favorecidas pela temperatura. Até atingir a reversão mínima é o efeito benéfico da eliminação da lenhina residual e do HexA que prevalece. A partir deste ponto, a formação de precursores de cromóforos será mais preponderante.

Como já referido anteriormente, o efeito da temperatura do último estágio de dióxido de cloro na reversão da brancura foi também estudado por Ferreira *et al.* (2003) para uma pasta *kraft* ECF de *E. globulus* (sequência OQ(PO)DD). Estes autores concluíram que um aumento de 71 °C para 82 °C provoca uma diminuição de 24 % na reversão da brancura, o que corrobora os resultados obtidos no presente estudo. Assim, o aumento da temperatura no estágio D_2 até determinado valor pode melhorar a estabilidade da brancura da pasta final, podendo esta conclusão estender-se eventualmente ao estágio D_1 .

4.1.4 Carga de Dióxido de Enxofre

Na indústria, o pH da pasta à saída do último estágio do branqueamento é normalmente corrigido com a adição de dióxido de enxofre (SO_2). Este reagente permite eliminar o dióxido de cloro residual e é comum afirmar-se que melhora a estabilidade da brancura da pasta. No entanto, na literatura consultada não foi encontrada qualquer referência ao efeito do SO_2 na reversão da brancura de pastas químicas branqueadas. Com o intuito de estudar o seu efeito neste tipo de pastas recolheu-se uma amostra de pasta *kraft* de *E. globulus* à saída de um estágio D₂ industrial (sequência DE_{OP}DD) e realizaram-se vários ensaios para simular a adição de SO_2 no final do branqueamento (estágio a 55 °C durante 30 minutos e a 10 % de consistência; solução de SO_2 0,05 mol/l). No entanto, os resultados não foram conclusivos, não tendo sido observada qualquer relação entre a carga de SO_2 (0,01 a 0,10 %) e a reversão da brancura da pasta final. Assim, a melhoria na estabilidade da brancura, normalmente associada ao dióxido de enxofre, pode dever-se essencialmente ao efeito do abaixamento do pH, como se verá na sub-secção 4.1.5.

4.1.5 pH do Extracto Aquoso da Pasta Final

O pH do extracto aquoso da pasta final dá uma indicação da presença de ácidos ou bases que podem contribuir para a potencial degradação/modificação dos componentes na pasta final quando sujeita a tratamento térmico. Neste contexto, é importante conhecer a relação entre o pH do extracto aquoso da pasta final e a estabilidade da sua brancura. Importa ainda lembrar que alguns dos trabalhos publicados sobre este assunto são aparentemente contraditórios (ver sub-secção 2.2.3), pelo que o estudo do caso particular de uma pasta *kraft* ECF de *E. globulus* foi considerado pertinente. Para tal, foram recolhidas duas amostras de pasta *kraft* de *E. globulus* à saída de um estágio D₂ industrial (sequência DE_{OP}DD) com brancuras distintas:

- Pasta branca C: 88,10 % ISO;
- Pasta branca D: 90,60 % ISO.

As folhas laboratoriais foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na secção 3.3. No caso da pasta branca D, e para garantir o equilíbrio entre o pH da fibra e o pH do líquido, as suspensões de pasta foram mantidas em repouso durante 20 horas após ter sido efectuado o acerto do pH. Ao fim desse tempo, o pH foi novamente medido e registado o seu valor. Depois prepararam-se as folhas laboratoriais para determinação da brancura ISO antes e após tratamento térmico. No caso da pasta C, as folhas laboratoriais foram preparadas logo após a correcção do pH da suspensão. Os resultados obtidos para a pasta C são ilustrados na Figura 4.29.

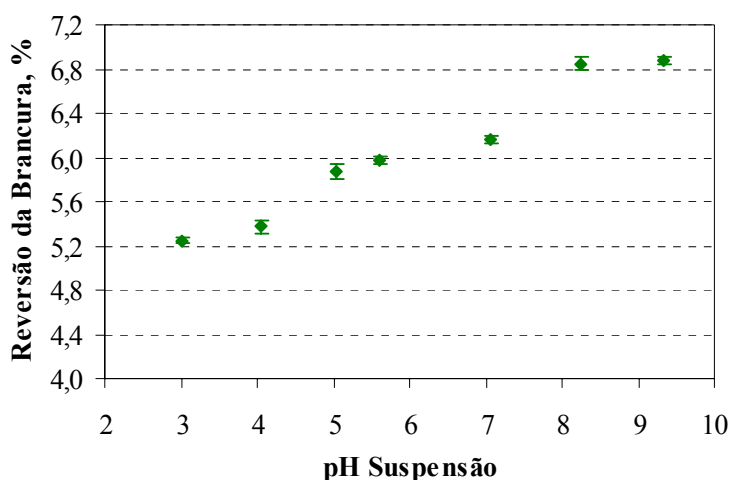


Figura 4.29: Reversão da brancura da pasta em função do pH da suspensão de pasta – tratamento térmico durante 24 horas a 105 °C (pasta branca C).

Com se observa na Figura 4.29, a reversão aumenta com o pH na gama estudada. Para confirmar a tendência observada efectuaram-se novos ensaios com a pasta branca D, mas neste caso as suspensões de pasta foram mantidas em repouso durante 20 horas (Figura 4.30).

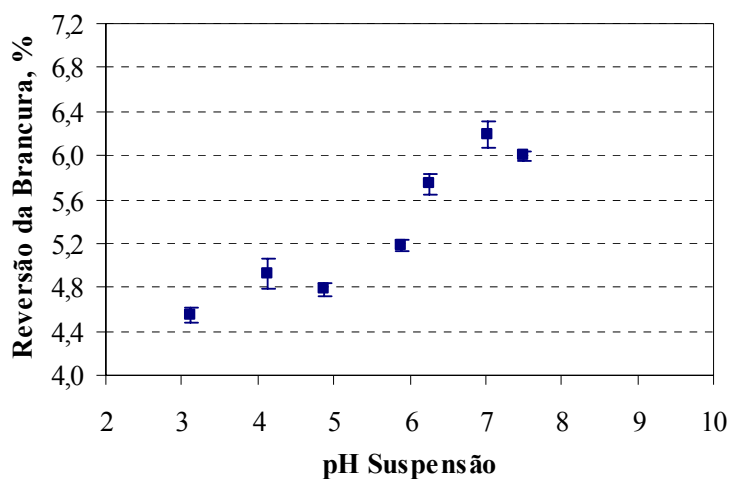


Figura 4.30: Reversão da brancura da pasta em função do pH da suspensão de pasta – tratamento térmico durante 24 horas a 105 °C (pasta branca D).

Os resultados confirmam que, na gama de pH estudada, a reversão da brancura é menor a pH ácido. No entanto, e se se atender ao tipo de reacções que podem ocorrer a pH ácido e alcalino, seria expectável obter valores de reversão mais acentuados para valores extremos da escala de pH:

pH ácido:

- os polissacarídeos da pasta podem sofrer reacções de hidrólise ácida, sendo os produtos da conversão ácida dos açúcares conhecidos precursores de estruturas cromóforas (Forsskåhl *et al.*, 2000; Beyer *et al.*, 1999 e Theander, 1987);
- o ácido 2-furóico e o ácido 5-formil-2-furanocarboxílico, produtos da hidrólise ácida do HexA, podem reagir para formar substâncias coradas (Granström *et al.*, 2001).

pH alcalino

- na celulose, o grupo terminal redutor pode ser facilmente oxidado. A presença destes grupos oxidados na celulose, como referido na sub-secção 2.1.2, afecta a estabilidade da brancura da pasta (Theodor, e Marraccini, 1963; Sjöström e

Eriksson, 1968; Gurnagul *et al.*, 1993; Chirat e Lachenal, 1994; Chirat e La Chapelle, 1999);

- em meio alcalino, o grupo terminal redutor dos açúcares pode sofrer enolização. O enol pode fragmentar-se e originar compostos com grupos reactivos que oxidam facilmente e escurecem a pasta (Sjöström, 1981).

Numa Fábrica de pasta, o pH da suspensão à entrada da máquina de secagem situa-se normalmente entre 3,5 e 4,5. Assim, e com base nos resultados obtidos neste estudo, conclui-se que este intervalo de pH é vantajoso.

4.2 Estágio Final com Peróxido de Hidrogénio – Sequência DEDP

Com a tecnologia actualmente disponível para remover eficazmente os metais e o HexA da pasta em estágios ácidos e com os actuais sistemas de lavagem, a introdução de um estágio final com peróxido de hidrogénio tornou-se mais atractivo.

O estágio P no final de uma sequência ECF é utilizado, por exemplo, quando se pretende aumentar a capacidade de produção de uma fábrica e existem limitações na instalação de produção de dióxido de cloro ou quando, por questões ambientais, se pretende reduzir a carga de AOX no efluente líquido. A implementação de um estágio P é ainda muito eficaz na redução de depósitos de ácidos gordos relacionados com problemas de *pitch* (Freire, 2003).

Para estudar o efeito do peróxido de hidrogénio no estágio final de uma sequência de branqueamento recolheu-se uma amostra de pasta *kraft* industrial de *E. globulus* à saída de um estágio D₁ e submeteu-se uma fracção dessa pasta a um estágio D₂ e outra a um estágio P. A carga de reagentes aplicada no estágio final de cada sequência está registada na Tabela 4.15.

Tabela 4.15: Carga de reagentes aplicada no último estágio das sequências DEDD e DEDP.

	Estágio D₂	Estágio P
Carga de ClO₂ (%, como cloro activo)	0,60	---
Carga de NaOH (%)	---	1,30
Carga de H₂O₂ (%)	---	2,00

No filtrado do estágio P, o teor de peróxido de hidrogénio residual foi aproximadamente nulo, o teor de hidróxido de sódio residual foi igual a 0,14 % e obteve-se um pH final de 10,8.

Propriedades Químicas e Papeleiras

A brancura das pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP encontra-se registada na Tabela 4.16.

Tabela 4.16: Brancura das pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Sequência	Brancura (% ISO)
DEDD	90,90
DEDP	90,70

Embora a brancura final das pastas seja idêntica, a sua reversão é significativamente diferente, como se pode observar na Figura 4.31. A aplicação de um estágio P final implicou uma redução de 36 % na reversão da brancura, sugerindo que no final do branqueamento o peróxido de hidrogénio é mais eficiente na remoção de compostos que intervêm no processo de reversão da brancura.

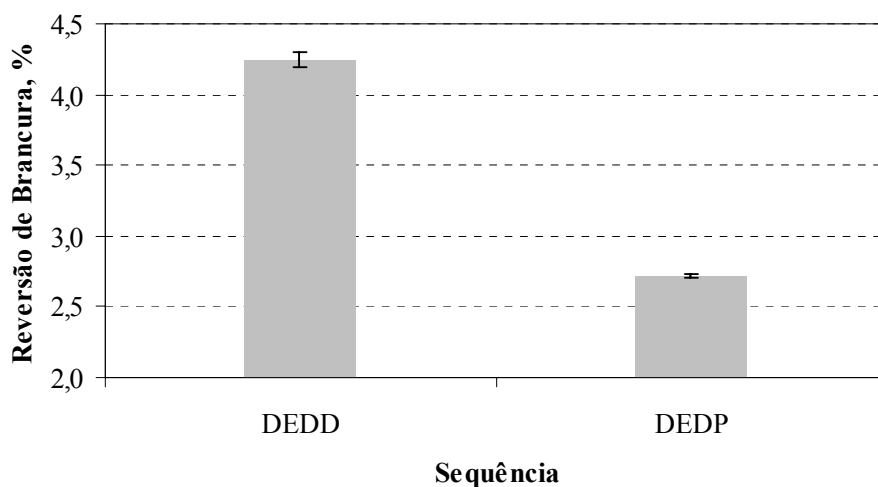


Figura 4.31: Reversão da brancura de duas pastas *kraft* de *E. globulus* obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Os resultados obtidos são corroborados por trabalhos efectuados por outros investigadores (Eiras *et al.*, 2003; Mateo *et al.*, 2003; Santos *et al.*, 2000; Süß *et al.*, 2000) e podem ser explicados pela capacidade do peróxido de hidrogénio reagir com os grupos carbonilo da pasta (Anderson e Amini, 1996) e com estruturas quinóides.

As Figuras 4.32 e 4.33 ilustram os resultados obtidos na quantificação dos grupos carbonilo e carboxilo nas duas pastas.

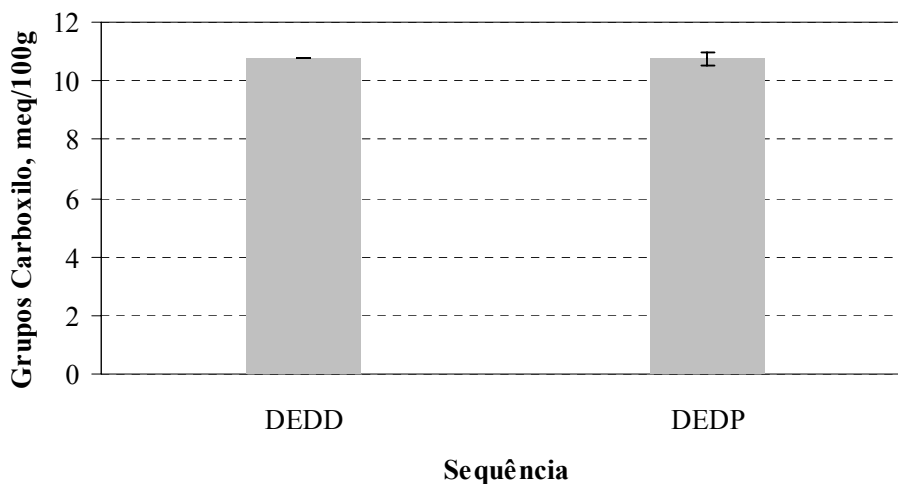


Figura 4.32: Teor de grupos carboxilo de duas pastas *kraft* de *E. globulus* obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

O teor de grupos carboxilo é praticamente igual nas duas pastas, mas o teor de grupos carbonilo é significativamente diferente (Figura 4.33).

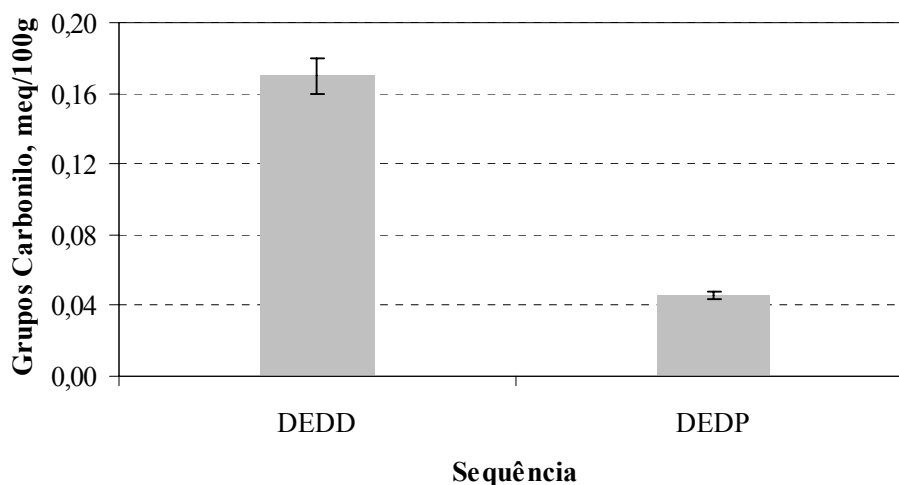


Figura 4.33: Teor de grupos carbonilo em duas pastas *kraft* de *E. globulus* obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

O efeito do peróxido de hidrogénio na redução do teor de grupos carbonilo é notório e pode sugerir-se uma correlação entre a menor reversão da brancura e o baixo teor de grupos carbonilo detectado na pasta da sequência DEDP. No entanto, não é possível afirmar que a redução no teor de grupos C=O justifica integralmente os resultados obtidos. Importa ainda referir que no caso da pasta da sequência DEDP, a diminuição no teor de grupos carbonilo não é acompanhada por um aumento no teor de grupos carboxilo, sugerindo que os ácidos carboxílicos formados durante o estágio P constituem uma fracção solúvel devido ao seu baixo peso molecular.

Relativamente aos teores de lenhina e de HexA, os resultados são apresentados na Tabela 4.17.

Tabela 4.17: Valores para os teores de lenhina e de HexA nas pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Sequência	Teor de Lenhina (%)	Teor de HexA (mmol/kg)
DEDD	0,1	1,7
DEDP	0,2	7,4

Constata-se que a pasta obtida pela sequência DEDP possui teores de lenhina e de HexA mais elevados, certamente porque as condições ácidas do último estágio D da sequência DEDD contribuem para um abaixamento do teor de HexA, enquanto que as condições alcalinas do estágio P na sequência DEDP podem potenciar a conversão do ácido 4-*O*-metilglucurónico residual nas glucuronoxilanas em HexA. Assim, pode concluir-se que as estruturas eliminadas durante o estágio P têm uma contribuição mais relevante que o HexA para o processo de reversão da brancura, pelo menos para aquela concentração de HexA na pasta.

Os resultados da viscosidade intrínseca das pastas são apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18: Viscosidade intrínseca das pastas *kraft* ECF obtidas a partir de diferentes sequências de branqueamento, DEDD e DEDP.

Sequência	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)
DEDD	949
DEDP	742

A diferença entre a viscosidade intrínseca das duas pastas é significativa (209 unidades), podendo a perda de viscosidade intrínseca na sequência P dever-se à presença de metais na pasta que favorecem a decomposição do peróxido de hidrogénio, e a consequente formação de radicais. Alguns desses radicais, como por exemplo o radical hidroxilo ($\cdot\text{OH}$), podem promover a despolimerização dos polissacarídeos. Assim, o controlo do teor de metais na pasta antes de um estágio P é fundamental para alcançar os objectivos do branqueamento. Para finalizar o estudo comparativo das duas pastas determinaram-se algumas das propriedades papeleiras a 0 e a 1500 rotações PFI.

A Tabela 4.19 regista os valores do pH do extracto aquoso das duas pastas.

Tabela 4.19: Valores do pH do extracto aquoso (a frio) das pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Sequência	pH Extracto Aquoso (a frio)
DEDD	5,2
DEDP	6,9

Da análise da Tabela 4.19, verifica-se que o pH mais elevado é o da pasta obtida a partir da sequência DEDP. Este resultado seria esperado, uma vez que o último estágio desta sequência é alcalino. A diferença observada no pH do extracto aquoso das pastas pode indiciar comportamentos distintos à refinação, uma vez que este parâmetro influencia o grau de intumescimento das fibras (Laivins e Scallan, 2000).

A nível industrial, o pH da pasta obtida a partir da sequência DEDP ou DEDD seria corrigido com dióxido de enxofre à entrada da máquina de secagem para valores próximos de 3,5-4,5. No entanto, neste trabalho optou-se por comparar as propriedades papeleras das pastas finais tal qual, ou seja, sem correcção de pH.

A avaliação do grau de refinação foi efectuada através da medida de drenabilidade da suspensão aquosa de pasta. O método utilizado foi o de Schopper-Riegler (°SR) e baseia-se na determinação da velocidade de escoamento da água através da pasta. A utilização deste método para a avaliação do grau de refinação não é consensual, tendo alguns autores defendido que o grau Schopper-Riegler apenas reflecte a quantidade dos finos presentes nas pastas, em particular nas pastas químicas sujeitas a níveis moderados de refinação (Clark, 1985; Paavilainen, 1990). No entanto, no presente trabalho considerou-se que este método constitui um indicador razoável do grau de refinação, uma vez que a diferença entre as duas pastas em análise consiste apenas no último estágio da sequência de branqueamento.

A Tabela 4.20 apresenta os valores da resistência à drenagem para a pasta não refinada e refinada a 1500 rotações PFI, bem como algumas das propriedades estruturais, de resistência mecânica e ópticas.

Tabela 4.20: Propriedades papeleras das pastas obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP para 0 e 1500 rotações PFI.

	0 rotações PFI		1500 rotações PFI	
	DEDD	DEDP	DEDD	DEDP
Resistência à Drenagem (°SR)	17	19	26	38
Volume Específico (cm³/g)	1,78	1,73	1,42	1,38
Resistência ao Ar - método Gurley (s/100 ml)	0,8	1,0	3,5	10,9
Índice de Tracção (N.m/g)	31,4	35,5	65,0	75,0

Continua na página seguinte

Continuação da página anterior

	0 rotações PFI		1500 rotações PFI	
	DEDD	DEDP	DEDD	DEDP
Índice de Rebentamento (kPa.m²/g)	1,68	1,83	3,92	4,91
Índice de Rasgamento (mN.m²/g)	5,58	5,64	9,26	9,55
Coefficiente Específico de Dispersão da Luz (m²/kg)	38,9	37,4	29,7	28,3
Opacidade (%)	76,4	75,8	72,2	70,3

Como se pode ver na Tabela 4.20, a pasta da sequência DEDP é a que apresenta a maior refinabilidade, ou seja, o maior grau Schopper-Riegler para a refinação em PFI a 1500 rotações. O facto de ser mais refinável pode eventualmente resultar do pH mais elevado do seu extracto aquoso (Smook, 1988; Paulapuro, 2000). Por sua vez, os valores do volume específico permitem concluir que, para a mesma energia de refinação, a pasta da sequência DEDP origina folhas ligeiramente mais densas, o que corrobora os resultados obtidos para a resistência à drenagem. No que respeita à resistência ao ar Gurley, que corresponde ao tempo necessário para um determinado volume de ar atravessar uma folha, a diferença entre as duas pastas refinadas é notória, destacando-se o incremento rápido da resistência ao ar para a pasta da sequência DEDP, demonstrando uma rápida compactação da folha com a refinação. Relativamente à resistência à tracção, conclui-se que para o mesmo número de rotações PFI, a pasta obtida a partir da sequência DEDP apresenta a maior resistência a tracção, que resulta essencialmente do aumento do número e intensidade de ligações interfibras e não da resistência intrínseca das fibras, como se pode depreender pelo seu baixo valor de viscosidade intrínseca.

Como era esperado, devido à relação entre estas propriedades, a resistência ao rebentamento apresenta uma evolução semelhante ao da resistência à tracção com a refinação. Assim, a resistência ao rebentamento, à semelhança dos resultados obtidos para a resistência à tracção, é maior para a pasta refinada da sequência DEDP. Por sua vez, na resistência ao rasgamento, não se observam diferenças significativas entre as duas pastas.

No que se refere às propriedades ópticas verifica-se que a pasta da sequência DEDP apresenta, para a mesma energia de refinação, o menor valor de opacidade, em resultado de um maior número de ligações interfibra, com consequente diminuição da dispersão da luz na folha. Assim, é esperado que o menor coeficiente específico de dispersão da luz, a 1500 rotações PFI, seja obtido para a sequência DEDP.

Para o coeficiente específico de absorção da luz, independente do nível de refinação, os resultados são apresentados na Figura 4.34.

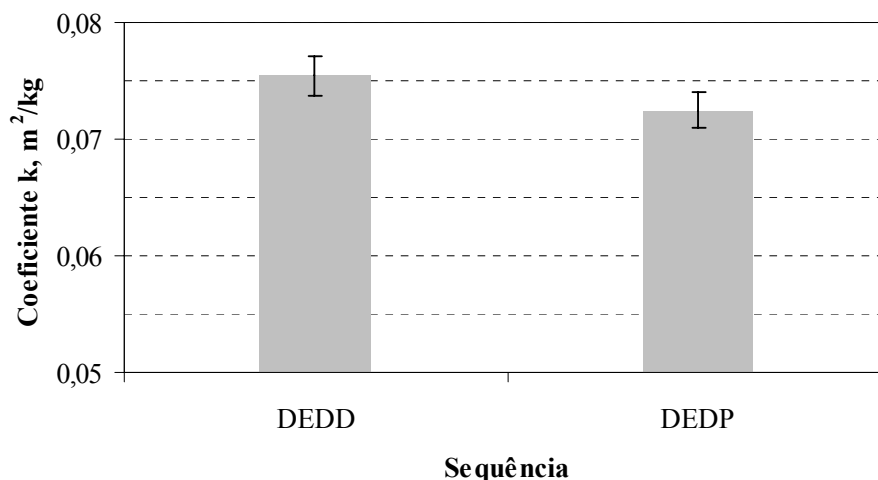


Figura 4.34: Coeficiente específico de absorção da luz das duas pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

A Figura 4.34 mostra que a concentração de cromóforos nas pastas finais é idêntica. No entanto, e atendendo à acção do peróxido de hidrogénio e do dióxido de cloro sobre os componentes da pasta, pode supor-se que o tipo de cromóforos de cada uma das pastas é provavelmente diferente.

Importa referir que apesar de não ter sido efectuada a correcção do pH final da pasta da sequência DEDP, as conclusões relativas à refinabilidade e às propriedades de resistência são consensuais com os resultados obtidos por Santos *et al.* (2000) para uma pasta industrial DEDP, onde foi efectuada essa correcção.

A maior refinabilidade da pasta da sequência DEDP pode ser interessante para determinadas aplicações papeleiras, onde se pretenda ter um desenvolvimento rápido das propriedades e, consequentemente, um menor consumo de energia de refinação. Por outro lado, para certos tipos de papéis, a menor refinabilidade da pasta obtida pela sequência DEDD pode ser uma vantagem no que respeita ao controlo do processo de refinação, uma vez que em pastas muito refináveis qualquer variação na energia de refinação pode conduzir a propriedades papeleiras significativamente diferente.

Análise Económica

Depois de comparar as propriedades químicas e papelarias das pastas finais é necessário avaliar o custo dos reagentes em cada um dos últimos estágios D₂ e P, com base nos valores registados na Tabela 4.12.

Tabela 4.21: Custo dos reagentes aplicados nos últimos estágios das sequências DEDD e DEDP.

Estágio	Custo Reagentes (€/tAD)
D ₂	1,83
P	13,98

A substituição do estágio D₂ por um estágio P representa um aumento de 12,15 €/tAD no custo dos reagentes, o que do ponto de vista económico não é favorável. Além disso, a aplicação de um estágio P no final da sequência exige que o pH seja corrigido com ácido para valores na gama de 3,5-4,5 antes da fase de secagem, o que se traduz num custo adicional. Assim, a mudança da tecnologia DEDD para DEDP pode representar um aumento nos custos variáveis de uma fábrica. No entanto, pode citar-se o exemplo da Jarcel Celulose (Brasil) que efectuou esta alteração processual por questões relacionadas com a estabilidade da brancura da pasta final (Santos, *et al.*, 2000). Esta fábrica utilizou a torre do último estágio D para o estágio com peróxido de hidrogénio (realizado à pressão atmosférica), o que contribuiu para reduzir significativamente o investimento inicial. Importa ainda referir que numa fábrica existente esta alteração processual deve contemplar uma análise à compatibilidade dos materiais com o peróxido de hidrogénio.

Pode então concluir-se que a sequência DEDP permite reduzir significativamente a reversão da brancura da pasta quando comparada com a sequência DEDD. Estes resultados sugerem que o estágio P no final da sequências é mais eficiente a remover os compostos que intervêm no processo de reversão do que o estágio D₂. No que diz respeito às propriedades papelarias e comparando as sequências DEDD e DEDP, conclui-se que o estágio P final aumenta a refinabilidade da pasta.

4.3 Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular e a Reversão da Brancura

Estudos publicados anteriormente revelam que algumas das substâncias orgânicas responsáveis pela perda de brancura numa pasta envelhecida são solúveis em água, o que permite recuperar parte da brancura inicial da pasta com uma lavagem (Theodor e Marraccini, 1963; Croon *et al.*, 1966; Gellerstedt e Dahlman, 2003). Estes resultados são importantes, quer por demonstrarem a reversibilidade do processo de reversão da brancura, quer por permitirem aferir sobre o tipo de reacções envolvidas a partir da identificação dos compostos de baixo peso molecular solubilizados em água.

Este capítulo é dividido em duas partes: na primeira é avaliado o efeito dos compostos orgânicos de baixo peso molecular no processo de reversão da brancura; a segunda parte tem por objectivo analisar por GC-MS os extractos obtidos antes e após envelhecimento da pasta na tentativa de identificar quais os compostos envolvidos no processo de reversão da brancura de uma pasta *kraft* de *E. globulus*.

Contribuição dos Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular para o Processo de Reversão da Brancura

Uma pasta *kraft* branqueada de *E. globulus* de origem industrial foi dividida em quatro lotes. Três desses lotes foram submetidos a processos de extracção/lixiviação, de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.35.

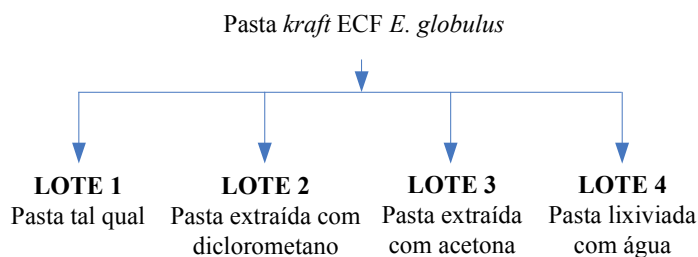


Figura 4.35: Esquema do tratamento aplicado a cada lote de pasta para o estudo do efeito dos compostos de baixo peso molecular na reversão da brancura.

Os rendimentos das extracções e da lixiviação encontram-se registadas na Tabela 4.22.

Tabela 4.22: Valores dos rendimentos ($m_{\text{extracto}}/m_{\text{pasta}}$) das extracções e da lixiviação em base de pasta seca antes do processo de envelhecimento acelerado.

Amostra	Rendimento (%)
Pasta pré-extraída com diclorometano (lote 2)	0,14
Pasta pré-extraída com acetona (lote 3)	0,19
Pasta pré-lixiviada com água (lote 4)	0,17

As pastas obtidas após extracção/lixiviação foram submetidas a um processo de envelhecimento térmico (7 dias a 80 °C). A Figura 4.36 apresenta esquematicamente os valores de brancura obtidos para cada lote de pasta.

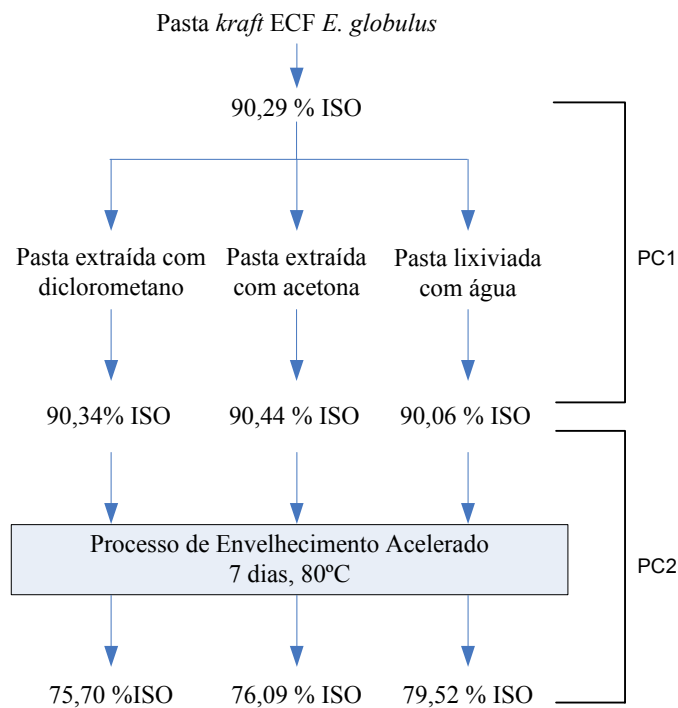


Figura 4.36: Valores de brancura antes e após o envelhecimento acelerado das pastas pré-extraídas/lixiviadas.

Da análise dos resultados apresentados na figura anterior salienta-se que a menor reversão da brancura ocorre para a pasta pré-lixiviada com água. A diferença observada entre a brancura da pasta inicial e após extracção/lixiviação é inferior ao erro admitido pelo método (ISO 2470: 1999), pelo que podem ser consideradas idênticas.

Para avaliar correctamente o efeito da pré-extracção da pasta com os diferentes solventes na estabilidade da sua brancura, utilizou-se o *Post-Color number*, definido na secção 3.5. Assim, o *PC number* que descreve o processo de pré-extracção/lixiviação é designado por PC1 e o PC2 é referente ao processo de envelhecimento. A soma do PC1 com o PC2 permite analisar o efeito da pré-extracção/lixiviação na estabilidade da brancura da pasta. A Figura 4.37 ilustra os resultados obtidos, sendo $PC_{Total\ 1} = PC1 + PC2$.

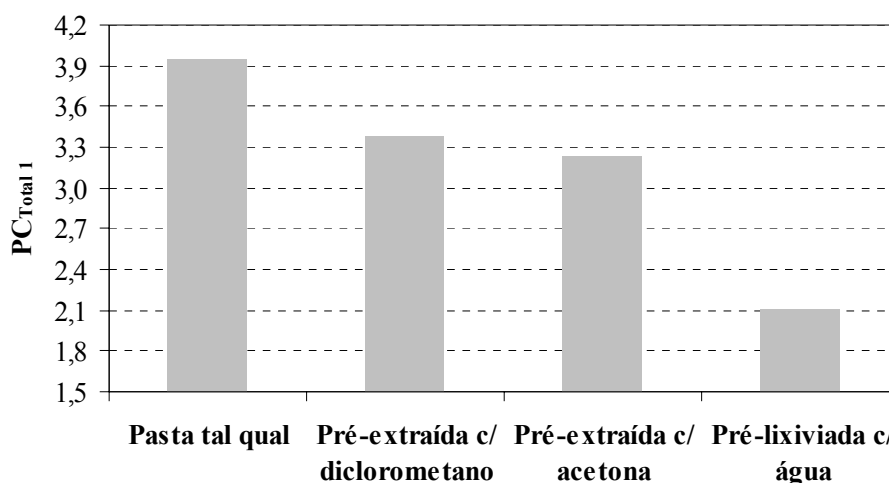


Figura 4.37: Valores do $PC_{Total\ 1}$ para cada uma das pastas analisadas - pasta tal qual, pasta pré-extraída com diclorometano, pasta pré-extraída com acetona e pasta pré-lixiviada com água.

Como se pode observar na Figura 4.37, as pastas previamente submetidas a processos de extracção/lixiviação apresentam menores reversões da brancura, quando sujeitas a tratamento térmico. O menor *PC number*, ou seja, a menor reversão foi obtida para a pasta pré-lixiviada com água, reforçando a importância da lavagem inter-estágios numa sequência de branqueamento. Estes resultados permitem concluir que no processo de reversão da brancura intervêm compostos orgânicos de baixo peso molecular existentes na pasta final, sendo os compostos mais polares, e consequentemente mais solúveis em água, aqueles cuja contribuição é maior.

A pasta tal qual (lote 1) após ter sido sujeita ao processo de envelhecimento térmico foi dividida em três lotes e cada um foi submetido a um diferente processo de extracção/lixiviação, como se ilustra na Figura 4.38.

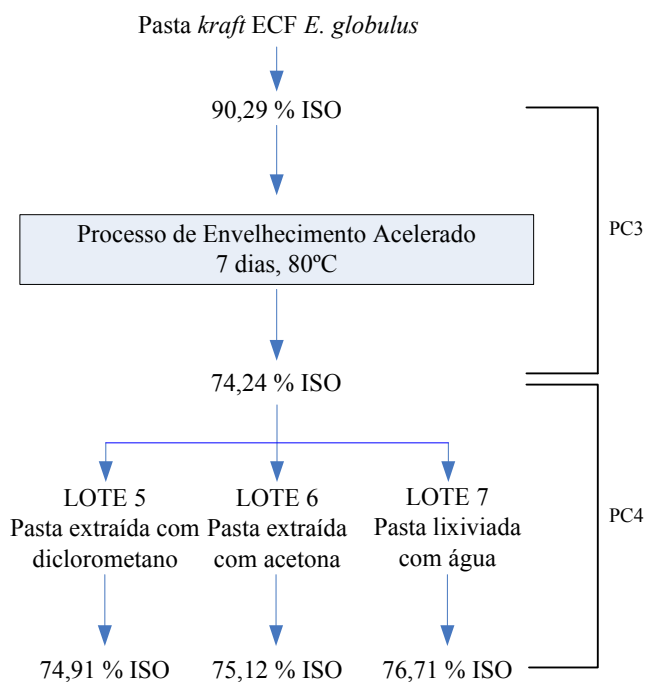


Figura 4.38: Valores de brancura da pasta envelhecida após extracção/lixiviação com solventes.

Os rendimentos das extracções e da lixiviação encontram-se registadas na Tabela 4.23.

Tabela 4.23: Valores dos rendimentos ($m_{\text{extracto}}/m_{\text{pasta}}$) das extracções e da lixiviação em base de pasta seca após o processo de envelhecimento acelerado.

Amostra	Rendimento (%)
Pasta extraída com diclorometano (lote 5)	0,17
Pasta extraída com acetona (lote 6)	0,27
Pasta lixiviada com água (lote 7)	0,68

Na Figura 4.38, o processo de envelhecimento da pasta tal qual é descrito pelo PC3 e o PC4 é relativo ao processo de extracção/lixiviação da pasta tal qual envelhecida. A soma do PC3 com o PC4 permite analisar o efeito da extracção/lixiviação na brancura da pasta

envelhecida. Os valores para o $PC_{Total\ 2}$, calculado pela soma do PC3 com o PC4, são apresentados na Figura 4.39.

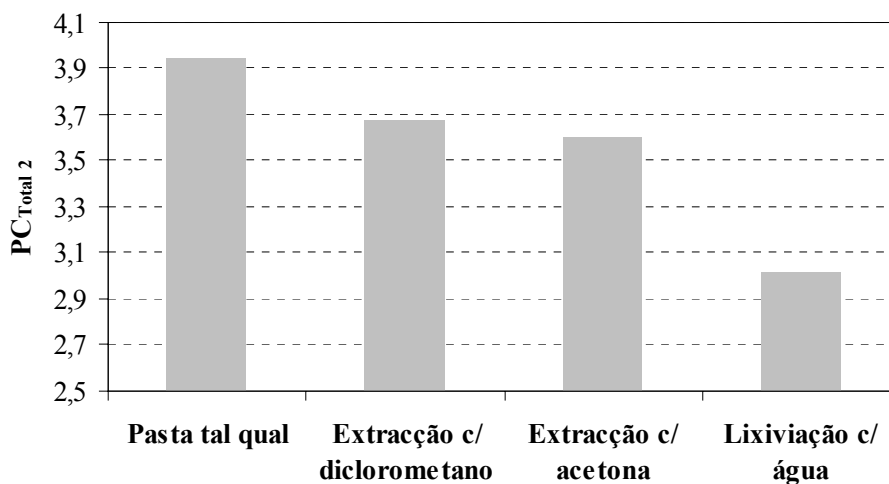


Figura 4.39: Valores do $PC_{Total\ 2}$ para cada uma das pastas analisadas - pasta tal qual, pasta extraída com diclorometano, pasta extraída com acetona e pasta lixiviada com água.

O processo de extracção/lixiviação permitiu aumentar a brancura da pasta envelhecida. O maior incremento na brancura foi conseguido através da lixiviação com água. Este fenómeno sugere que alguns dos cromóforos existente na pasta após envelhecimento, e responsáveis pela perda de brancura, são compostos de baixo peso molecular solúveis em água. Assim, o processo de envelhecimento térmico envolve a formação de cromóforos de baixo peso molecular, maioritariamente polares.

A Figura 4.40 relaciona o $PC_{Total\ 2}$ com a massa de extracto, expressa em mg/g pasta seca, para cada um dos processos de extracção e lixiviação.

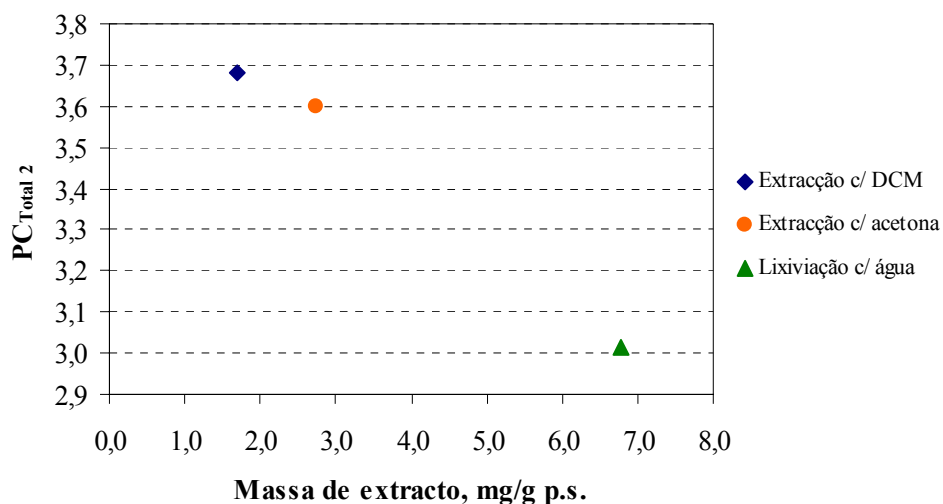


Figura 4.40: PC_{Total 2} em função da massa de extracto, em mg/g pasta seca, obtida no processo de extracção/lixiviação da pasta tal qual envelhecida.

Curiosamente, observa-se uma diminuição do *PC number* com o aumento da massa de extracto, em acordo com a diminuição da eficiência para extracção de compostos polares no sentido água, acetona e diclorometano.

Análise dos Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular por GC-MS

Os extractos obtidos antes e após envelhecimento foram analisados por GC-MS após sililação. As Figuras 4.41 e 4.42 ilustram os cromatogramas do extracto em diclorometano da pasta antes e após envelhecimento, respectivamente.

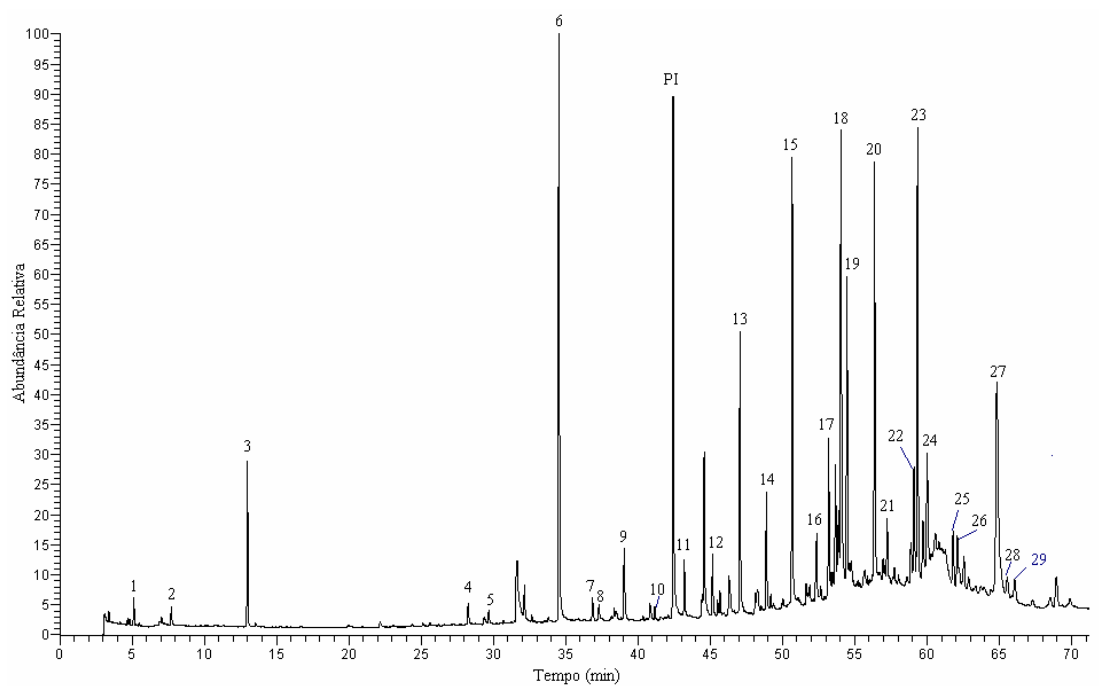


Figura 4.41: Cromatograma do extracto em diclorometano da pasta antes do envelhecimento acelerado.

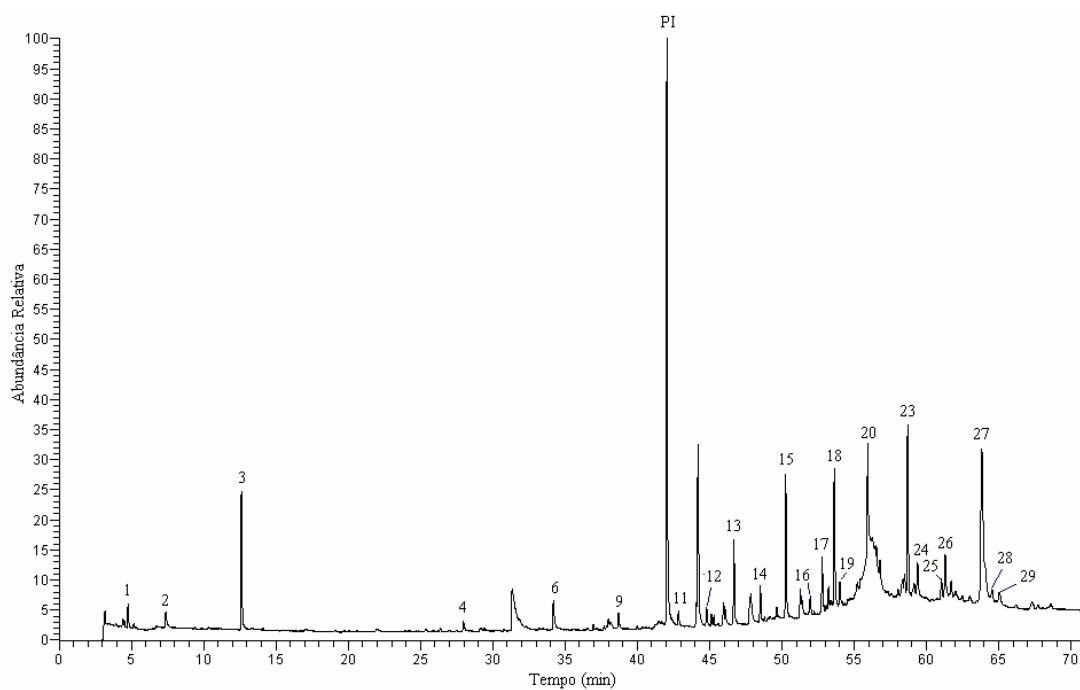


Figura 4.42: Cromatograma do extracto em diclorometano da pasta tal qual após envelhecimento acelerado.

Os principais compostos identificados no extracto em diclorometano encontram-se registados na Tabela 4.24.

Tabela 4.24: Compostos identificados no extracto em diclorometano da pasta antes e após envelhecimento.

Pico	Composto
1	Ácido propanóico
2	Ácido 2-propenóico
3	Glicerol
4	Ácido monodióico
5	Ácido tetradecanóico (C14:0)
6	Ácido hexadecanóico (C16:0)
7	Ácido heptadecanóico (C17:0)
8	1-octacosanol
9	Ácido octadecanóico (C18:0)
10	Ácido nonadecanóico (C19:0)
PI	Padrão Interno
11	Ácido eicosanóico (C20:0)
12	Ácido heneicosanóico (C21:0)
13	Ácido docosanóico (C22:0)
14	Ácido tricosanóico (C23:0)
15	Ácido tetracosanóico (C24:0)
16	Ácido pentacosanóico (C25:0)
17	Ácido 22-hidroxidocosanóico
18	Ácido hexacosanóico (C26:0)
19	Derivado de esterol (não identificado)
20	Ácido 24-hidroxitetracosanóico
21	Ácido octacosanóico (C28:0)
22	β -Sitosterol
23	β -Sitostanol
24	Ácido 26-hidroxi-hexacosanóico
25	Isómero de 3-Hidroxi-24-etil-5-colesteno-7-ona
26	Isómero de 3-Hidroxi-24-etilcolestano-6-ona
27	24-Etilcolestano-3,5,6-triol
28	3-Hidroxi-24-etilcolestano-6-ona
29	3-Hidroxi-24-etil-5-colesteno-7-ona

O extracto em diclorometano é composto principalmente por componentes alifáticos de cadeia longa, tais como os ácidos hexadecanóico **6** (o número a negrito refere-se ao número do pico apresentado na Tabela 4.24), docosanóico **13**, tetracosanóico **15**, hexacosanóico **18** e 24-hidroxitetracosanóico **20** e por esteróis, sendo os principais o β -sitostanol **23** e o 24-etilcolestano-3,5,6-triol **27**.

A Figura 4.43 ilustra um espectro de massa típico dos derivados trimetilsililados de ácidos gordos, exemplificado para o ácido hexadecanóico **6**.

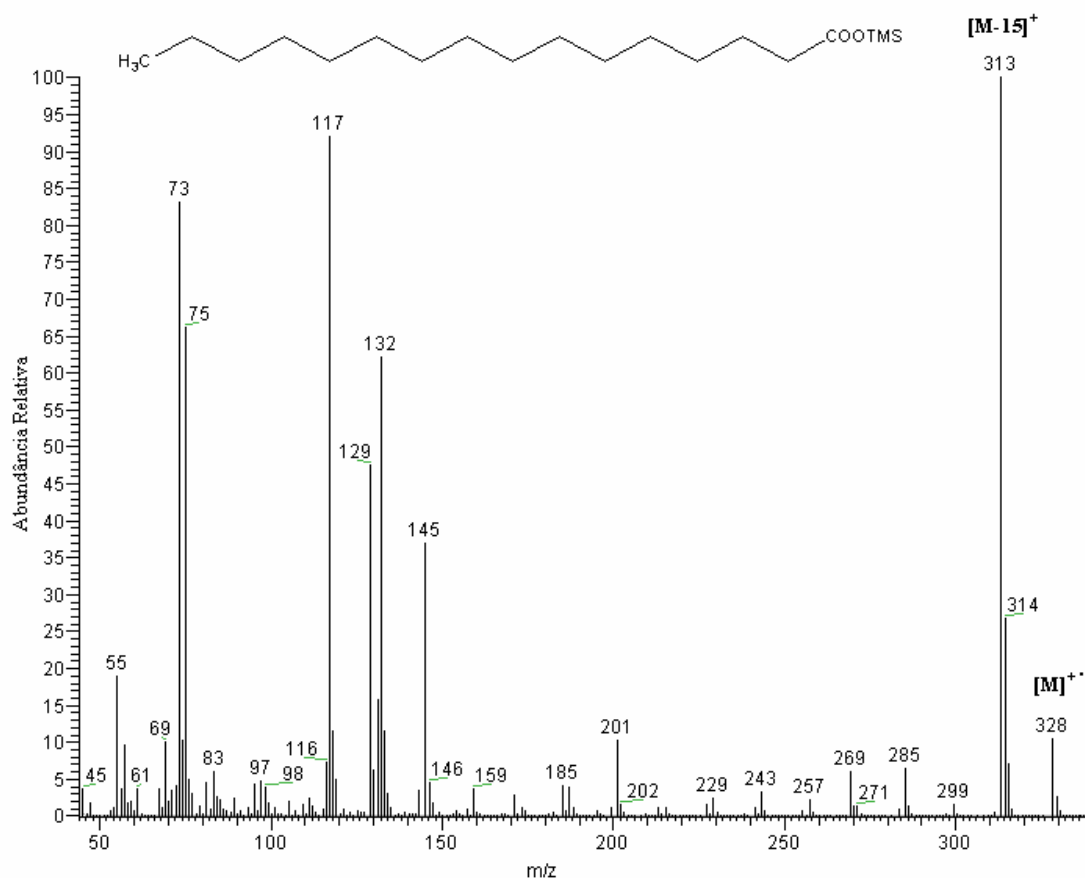


Figura 4.43: Espectro de massa do derivado TMS do ácido hexadecanóico.

Da ionização do derivado TMS do ácido hexadecanóico resultam iões característicos da fragmentação de ácidos carboxílico sililados, tais como, o ião de massa m/z 73 $[(CH_3)_3Si]^+$ e os fragmentos de massa 117, 132 e 145 (Murphy, 1993). Nestes espectros o pico mais intenso corresponde em geral ao fragmento de massa $[M-15]^+$.

Por sua vez, a Figura 4.44 ilustra o espectro de massa do derivado trimetilsililado β -sitosterol. Em geral, o íon molecular é um fragmento intenso, quando ausente, o peso molecular do composto pode ser deduzido a partir do íon $[M-15]^+$. Como se pode observar na figura, o espectro de massa é caracterizado pela presença dos íões a m/z 129 e $[M-129]^+$, que resultam da perda de um grupo trimetilsililo juntamente com um fragmento do anel *A* contendo os carbonos C-1, C-2 e C-3 (Diekman e Djerassi, 1967; Brooks, 1979; Vouros, 1980; Kitson *et al.*, 1996; Evershed, 1992). A presença destes íões é característica de estruturas do tipo 3-hidroxi- Δ^5 -esteróis trimetilsililados. O íon $[M-90]^+$ é outro íon estrutural importante e corresponde à eliminação do grupo trimetilsilanol.

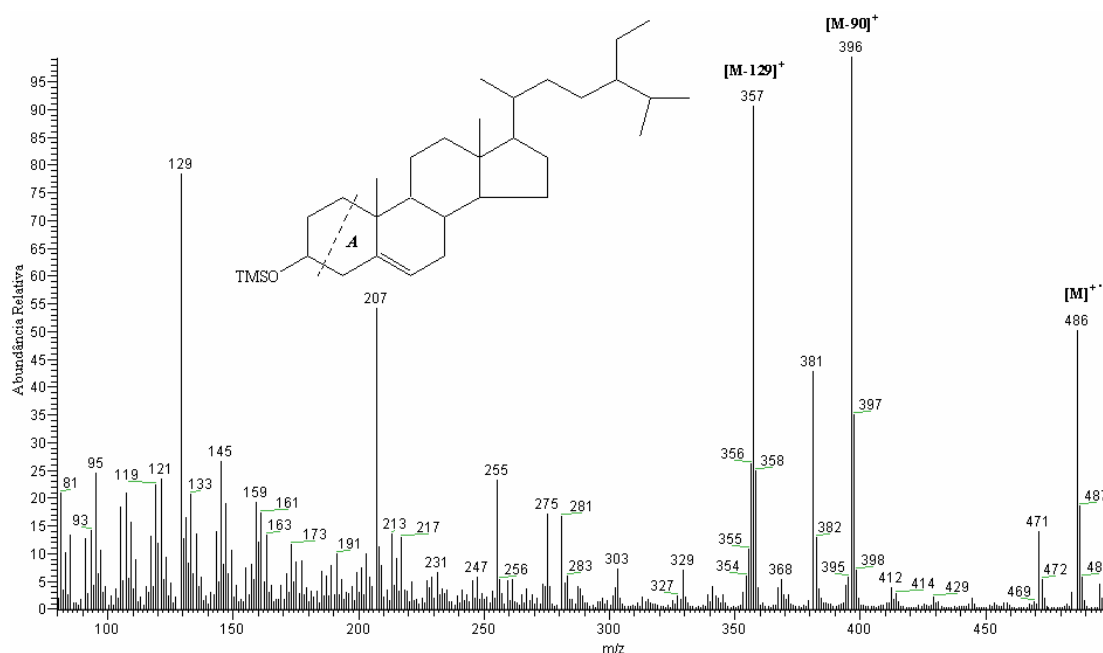


Figura 4.44: Espectro de massa do derivado TMS do β -Sitosterol.

No extracto em análise foram ainda identificados diversos ácidos gordos de cadeia ímpar, nomeadamente o heptadecanóico **7**, o heneicosanóico **12**, o tricosanóico **14** e o pentacosanóico **16**. Foi também detectada a presença de ω -hidroxiácidos, tais como o 22-hidroxidocosanóico **17**, o 24-hidroxitetraicosanóico **20** e o 26-hidroxi-hexacosanóico **24**. Os ω -hidroxiácidos apresentam como fragmentação característica os íões m/z 117, 129, resultantes de ésteres trimetilsililados alifáticos, e ainda o íon $[M-CH_3]^+$ com uma intensidade elevada (Evershed, 1992; Murphy, 1993; Freire, 2003). Destacam-se ainda os íões massa m/z 204 e 217 que resultam do rearranjo dos grupos trimetilsililo em ω -

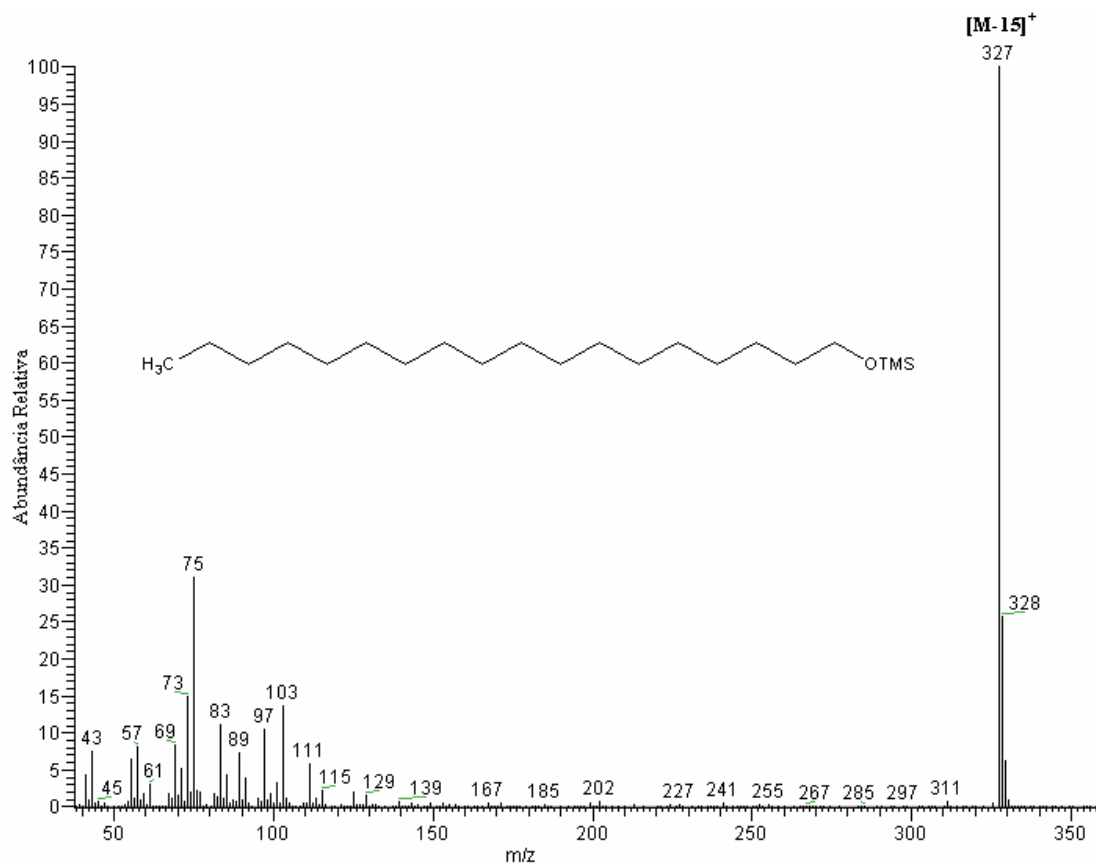


Figura 4.46: Espectro de massa do derivado TMS do 1-octacosanol.

Os compostos 24-etilcolestano-3,5,6-triol **27**, 3-hidroxi-24-etilcolestano-6-ona **28** e 3-hidroxi-24-etil-5-colesteno-7-ona **29** são produtos da oxidação do β -Sitosterol e foram identificados pela primeira vez por Freire *et al.* (2003c) em pastas *kraft* de *E. globulus* branqueadas. As estruturas destes compostos são apresentados na Figura 4.47.

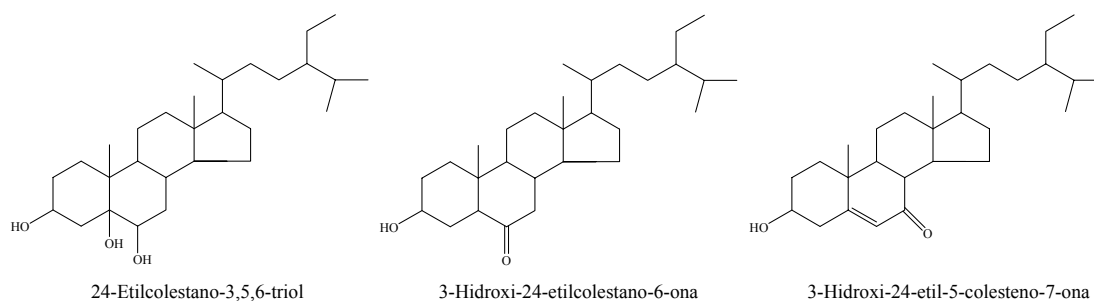


Figura 4.47: Estruturas dos principais derivados do β -Sitosterol formados durante o branqueamento de uma pasta *kraft* de *E. globulus*.

Com base nos compostos identificados conclui-se que o menor efeito da pré-extracção com diclorometano na estabilidade da brancura da pasta (Figura 4.37) pode estar relacionado com o facto de os compostos extraídos serem maioritariamente estruturas saturadas do tipo ácidos gordos e ω -hidroxiácidos de cadeia longa. Estas estruturas são dificilmente oxidáveis e portanto é pouco provável que levem à formação de cromóforos. Por outro lado, as estruturas insaturadas presentes, como por exemplo o β -sitosterol, são pouco abundantes. Os cromatogramas do extracto em diclorometano antes e após envelhecimento são semelhantes do ponto de vista qualitativo. Apesar de não ter sido efectuada uma quantificação dos componentes individuais, a diminuição da intensidade relativa dos picos face ao padrão interno sugere que tenha ocorrido um decréscimo substancial da abundância relativa dos compostos após tratamento térmico. Considerando que não houve uma degradação significativa dos compostos identificados durante o processo de envelhecimento acelerado, as diferenças observadas podem dever-se a uma diminuição da acessibilidade a estas estruturas com o tratamento térmico associados a fenómenos de hornificação durante o processo de envelhecimento a temperaturas elevadas.

O ligeiro aumento na estabilidade da brancura da pasta pré-extraída com diclorometano pode ser resultado da eliminação de grupos COOH, uma vez que os grupos carboxilo funcionam como dadores de protões que catalizam a hidrólise e a desidratação dos polissacarídeos, acelerando a formação de cromóforos (Beyer *et al.*, 1999). Contudo, e atendendo aos resultados ilustrados na Figura 4.37, esta eliminação parece não ter um efeito muito pronunciado na estabilidade da brancura da pasta.

Relativamente ao extracto em acetona, as Figuras 4.48 e 4.49 apresentam os cromatogramas antes e após o processo de envelhecimento acelerado, respectivamente.

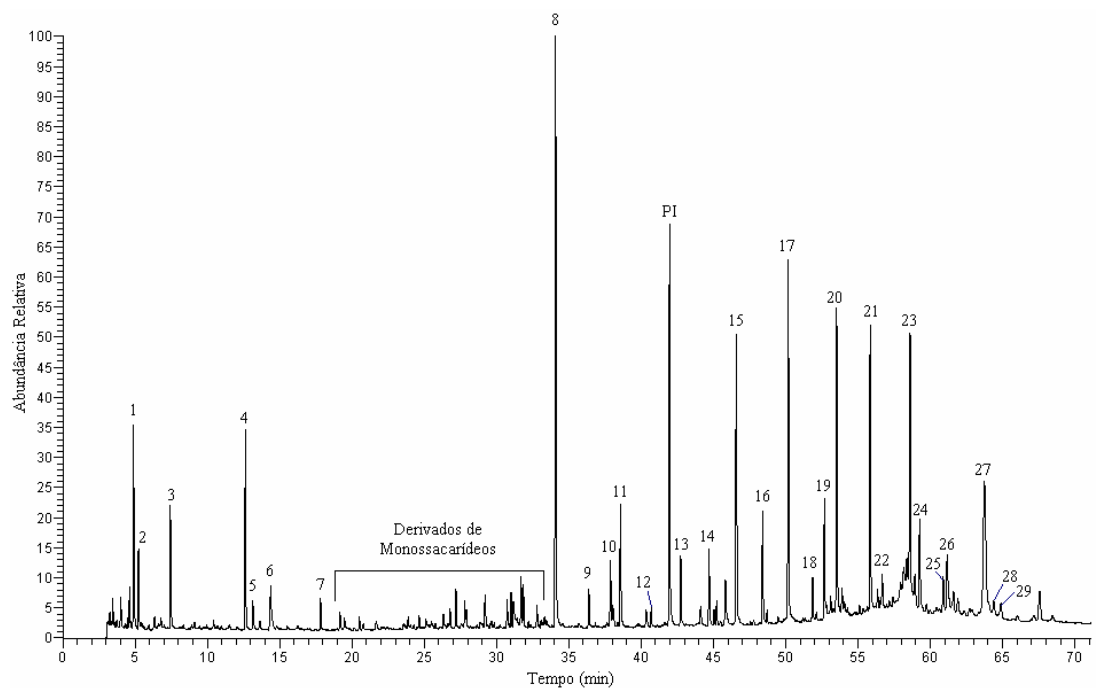


Figura 4.48: Cromatograma do extracto em acetona da pasta antes do envelhecimento acelerado.

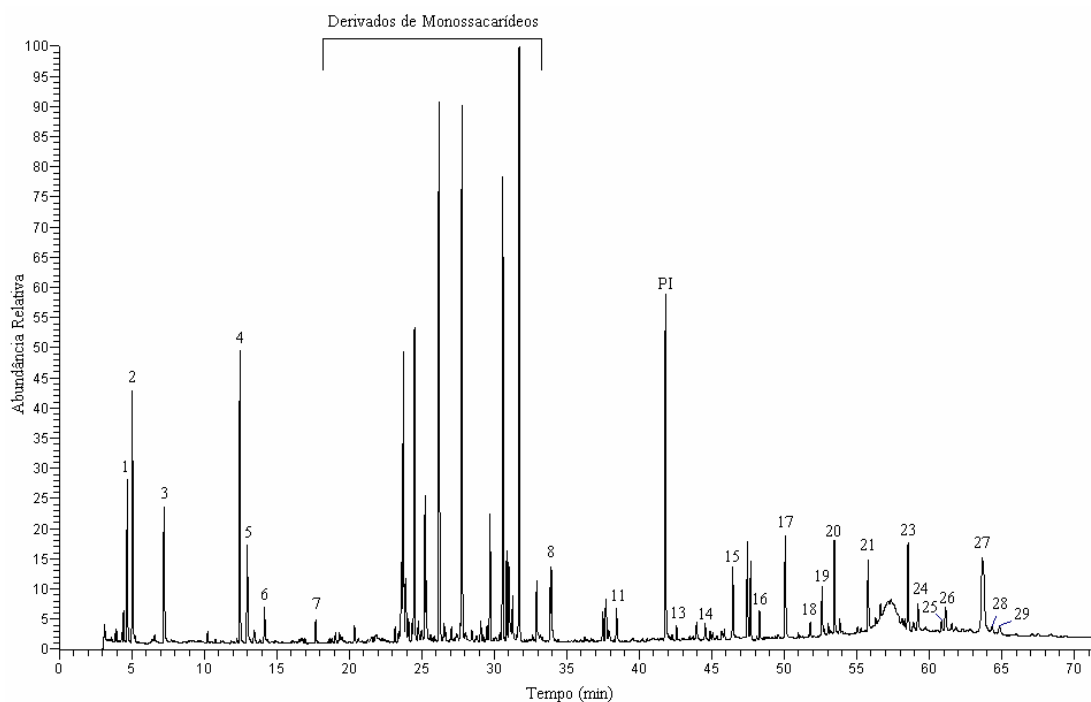


Figura 4.49: Cromatograma do extracto em acetona da pasta tal qual após envelhecimento acelerado.

A Tabela 4.25 regista os principais compostos identificados nos cromatogramas das figuras anteriores.

Tabela 4.25: Compostos identificados no extracto em acetona da pasta antes e após envelhecimento.

Pico	Composto
1	Ácido propanóico
2	Ácido acético
3	Ácido 2-propenóico
4	Glicerol
5	Ácido butanodióico
6	Ácido málico
7	Ácido butanóico
8	Ácido hexadecanóico (C16:0)
9	Ácido heptadecanóico (C17:0)
10	Ácido octadecenóico (C18:1)
11	Ácido octadecanóico (C18:0)
12	Ácido nonadecanóico (C19:0)
PI	Padrão Interno
13	Ácido eicosanóico (C20:0)
14	Ácido heneicosanóico (C21:0)
15	Ácido docosanóico (C22:0)
16	Ácido tricosanóico (C23:0)
17	Ácido tetracosanóico (C24:0)
18	Ácido pentacosanóico (C25:0)
19	Ácido 22-hidroxidocosanóico
20	Ácido hexacosanóico (C26:0)
21	Ácido 24-hidroxitetracosanóico
22	Ácido octacosanóico (C28:0)
23	β -Sitostanol
24	Ácido 26-hidroxi-hexacosanóico
25	Isómero de 3-Hidroxi-24-etil-5-colesten-7-ona
26	3-Hidroxi-24-etilcolestano-6-ona
27	24-Etilcolestano-3,5,6-triol
28	3-Hidroxi-24-etilcolestano-6-ona
29	3-Hidroxi-24-etil-5-colesten-7-ona

O extracto em acetona antes do envelhecimento acelerado apresenta uma componente lipofílica semelhante à identificada nos extractos em diclorometano e portanto com um efeito na reversão da brancura que se espera comparável. Na Figura 4.49 também se observa um decréscimo na abundância relativa dos compostos lipofílicos identificados, à semelhança dos resultados ilustrados na Figura 4.42. Como maior diferença destaca-se o aparecimento de um conjunto de picos cromatográficos intensos no extracto após envelhecimento, que podem ser identificados como derivados de monossacarídeos, uma vez que os picos apresentam fragmentos a m/z 191, 204 e 217, característicos de derivados de monossacarídeos trimetilsililados (DeJongh *et al.*, 1969).

O fenómeno observado nas Figuras 4.48 e 4.49 pode ser também visualizado no extracto em água (Figuras 4.50 e 4.51).

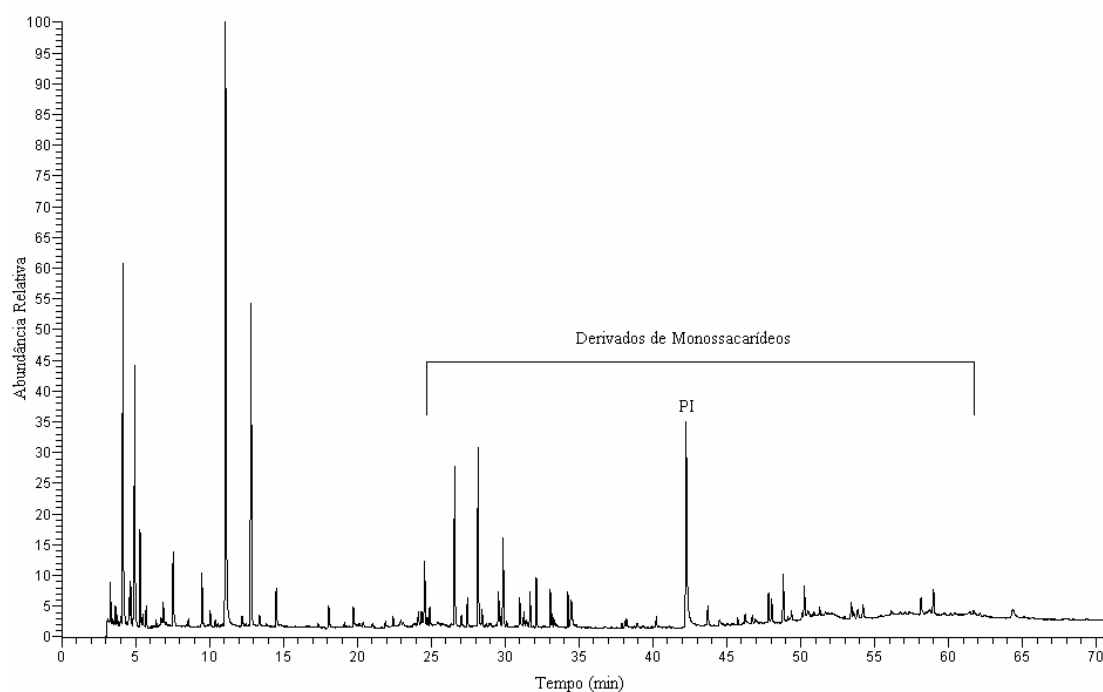


Figura 4.50: Cromatograma do extracto em água da pasta antes do envelhecimento acelerado (PI – Padrão Interno).

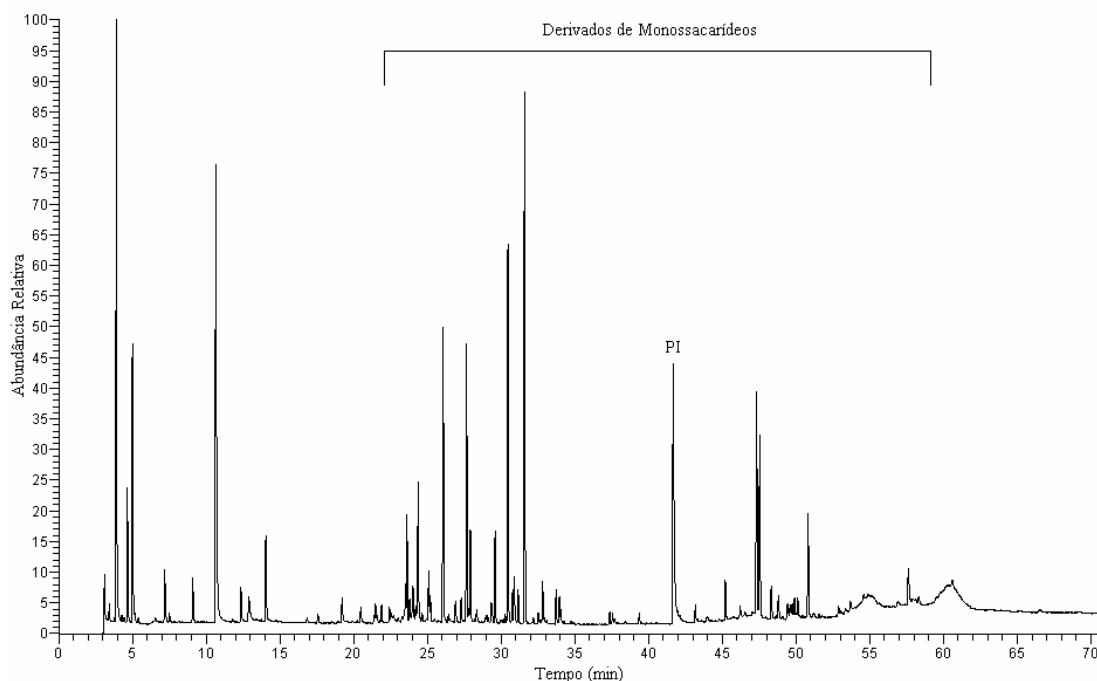


Figura 4.51: Cromatograma do extracto em água da pasta tal qual após envelhecimento acelerado (PI – Padrão Interno).

Na Figura 4.51 pode observar-se o acréscimo substancial da abundância relativa de derivados de monossacarídeos no extracto após envelhecimento. A identificação inequívoca destas estruturas não pode ser feita com base na técnica de derivatização utilizada. No entanto, a sua presença na forma livre após envelhecimento é indicador da ocorrência de reacções de degradação dos polissacarídeos que poderão estar na base da formação de estruturas coradas.

Assim, globalmente,

- numa pasta *kraft* branqueada de *E. globulus*, existem compostos orgânicos de baixo peso molecular que participam no processo de reversão da brancura por via térmica, sendo os compostos mais polares, e consequentemente mais solúveis em água, aqueles que mais contribuem para este processo;
- a perda de brancura de uma pasta durante o envelhecimento térmico acelerado pode ser parcialmente recuperada através de um processo de extracção ou de lixiviação, indicando que alguns dos cromóforos formados durante o envelhecimento são compostos de baixo peso molecular, solúveis em água;

- O mecanismo de reversão da brancura a pH ácido e a temperatura elevada envolve a degradação dos polissacarídeos.

5 Conclusões

Durante a discussão dos resultados foram sendo apresentadas as conclusões obtidas, pretendendo-se neste capítulo efectuar o seu resumo e o enquadramento nos objectivos desta tese, a qual visa o estudo do fenómeno de reversão da brancura, induzida termicamente, de uma pasta *kraft* de *E. globulus* nacional branqueada segundo uma sequência DEDD. Assim, o presente trabalho passou em primeiro lugar pelo estudo do efeito de algumas das principais variáveis processuais do branqueamento na estabilidade da brancura da pasta final, dando particular ênfase ao estágio D_0 . Adicionalmente, foram comparadas as sequências DEDD e DEDP em termos do seu efeito na estabilidade da brancura da pasta final e por fim foi analisada a contribuição de alguns dos compostos orgânicos de baixo peso molecular da pasta no seu processo de reversão da brancura.

Do estudo das variáveis processuais do estágio D_0 concluiu-se que o aumento da temperatura de 55 °C para 70 e 90 °C provoca alterações a nível da composição química da pasta final com impacto positivo na estabilidade da sua brancura. Verificou-se ainda que este aumento pode provocar uma perda de brancura da pasta à saída do estágio D_0 , que é no entanto recuperada no estágio de extracção alcalina E_1 , não se repercutindo na brancura da pasta final. No que respeita às propriedades químicas, o aumento da temperatura no estágio D_0 provocou uma diminuição da viscosidade intrínseca da pasta à saída deste estágio.

No que respeita à carga de dióxido de cloro aplicada no estágio D_0 , os resultados mostram que o seu aumento de 2,8 % até 3,6 % (como cloro activo), mantendo constantes as restantes condições de operação, permitiu melhorar a estabilidade da brancura da pasta final. Contudo, para uma carga superior a 3,2 % (como cloro activo), a diminuição na reversão da brancura não foi significativa, pelo que na prática se pôde estabelecer uma carga óptima de dióxido de cloro a aplicar no estágio D_0 . Ainda neste estágio foi estudado o efeito da adição de ácido sulfúrico, tendo os resultados demonstrado que uma carga elevada (10 kg H_2SO_4 /tAD) diminui a estabilidade da brancura da pasta final e provoca o abaixamento da viscosidade intrínseca da pasta à saída do estágio D_0 .

Por sua vez, no estágio E_1 analisou-se a combinação da adição de peróxido de hidrogénio com a redução da carga de dióxido de cloro nos estágios D_1 e D_2 (um quilo de ClO_2 , como cloro activo, por cada quilo de H_2O_2 aplicado) e verificou-se que a estabilidade da brancura

da pasta final não foi, neste caso, afectada. No que diz respeito às propriedades ópticas e químicas, verificou-se que a adição de peróxido de hidrogénio aumenta a brancura da pasta à saída do estágio de extracção alcalina e diminui o seu coeficiente específico de absorção da luz e a sua viscosidade intrínseca. Do ponto de vista económico, o reforço do estágio de extracção alcalina com peróxido de hidrogénio, e consequente diminuição da carga de dióxido de cloro nos estágios D₁ e D₂, mostrou-se vantajoso.

O estudo da influência da temperatura do estágio D₂ na estabilidade da brancura da pasta final demonstrou que o seu aumento de 65 °C até 82 °C é benéfico, tendo-se verificado que a partir dos 82 °C a reversão da brancura da pasta final tende a aumentar com a temperatura.

No presente trabalho foi ainda observado que a reversão da brancura de uma pasta *kraft* ECF de *E. globulus* aumenta com o pH do seu extracto aquoso na gama entre 3 e 9.

Relativamente ao efeito da adição de dióxido de enxofre à pasta no final do branqueamento, os resultados não foram conclusivos, não tendo sido encontrada qualquer relação entre a carga de dióxido de enxofre (0,1 a 1,0 kg SO₂/tAD) e a reversão da brancura da pasta final. Assim, a melhoria na estabilidade da brancura da pasta final normalmente associada ao dióxido de enxofre pode dever-se essencialmente ao seu efeito no abaixamento do pH.

A comparação efectuada entre as sequências DEDD e DEDP mostrou que esta última permite reduzir significativamente a reversão da brancura da pasta final. Verificou-se também que o estágio P no final da sequência de branqueamento diminui o teor de grupos carbonilo presentes na pasta, aumenta os teores de lenhina e de HexA residuais e pode provocar um decréscimo acentuada na viscosidade intrínseca da pasta.

No que diz respeito às propriedades papeleiras das pastas não refinadas e refinadas a 1500 rotações PFI conclui-se que o estágio P na sequência DEDP aumenta a refinabilidade da pasta final, ou seja, a pasta necessita de uma menor energia de refinação para atingir as mesmas propriedades papeleiras. No final foi avaliado o custo dos reagentes associado a cada uma das sequências e concluiu-se que este é superior no caso da sequência DEDP.

No que concerne aos compostos orgânicos de baixo peso molecular da pasta, os resultados confirmam a sua participação no processo de reversão da brancura por via térmica, sendo os compostos mais polares, e consequentemente mais solúveis em água, aqueles que mais contribuem. Concluiu-se ainda que a perda de brancura de uma pasta durante o

envelhecimento térmico acelerado pode ser parcialmente recuperada através de um processo de extracção ou de lixiviação e que o mecanismo de reversão a pH ácido e a temperatura elevada envolve a degradação dos polissacarídeos da pasta.

Por fim, e após uma análise global dos resultados obtidos, conclui-se que os complexos mecanismos de reversão da brancura envolvem muito provavelmente os vários componentes da pasta e que dependendo das condições reaccionais a contribuição de uns irá prevalecer sobre a de outros.

Trabalho Futuro

Os estudos desenvolvidos no âmbito desta tese permitiram concluir sobre o efeito de algumas das variáveis processuais de uma sequência DEDD na estabilidade da brancura de uma pasta *kraft* de *E. globulus*. No entanto, ficaram por analisar outras variáveis, nomeadamente a carga de oxigénio no estágio de extracção alcalina, bem como o efeito conjugado do aumento da temperatura em todas as fases daquela sequência. Sugere-se ainda um estudo sobre o impacto da distribuição da carga de dióxido de cloro nos estágios oxidantes na estabilidade da brancura da pasta final. Seria também útil simular em laboratório o circuito de lavagem em contra-corrente utilizado a nível industrial para avaliar o seu efeito na estabilidade da brancura da pasta final.

Outro aspecto que merece ser investigado é a influência das características da pasta crua, nomeadamente a carência química de oxigénio do líquido que acompanha a pasta e os teores de lenhina e HexA, no processo de reversão da brancura da pasta final.

No estudo apresentado na secção 4.3, “Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular”, identificaram-se alguns aspectos que merecem ser considerados em trabalhos futuros, tais como:

- a identificação dos derivados de monossacarídeos presentes na pasta submetida a tratamento térmico, para conjecturar sobre os mecanismos envolvidos no processo de reversão da brancura;
- a utilização de técnicas de análise da superfície da fibra (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* e *Time-of-Flight Secondary Ions Mass Spectrometry*) na tentativa de confirmar e explicar a diminuição da abundância relativa dos compostos lipofílicos após tratamento térmico, bem como técnicas de caracterização de materiais

granulares para determinar por exemplo a distribuição de tamanhos de poros da fibra (Intrusão de Mercúrio e Adsorção Física de Gás).

Bibliografia

Adler, E. e Häggroth, S. (1950). *Svensk Papperstidning*, 53 (12): 321-326.

Anderson, J. R. e Amini, B. (1996). In *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. C. W. Dence e D. W. Reeve Editors, Tappi Press, Atlanta, cap. 10.

Barroca, M. J. (2003). Estudo da cinética dos processos de branqueamento de pastas kraft de *E. globulus*. Tese de Doutorado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.

Berry, R. (1996). In *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. C. W. Dence e D. W. Reeve Editors, Tappi Press, Atlanta, cap. IV 4.

Beyer, M., Lind, A., Koch, H. e Fischer, K. (1999). Heat-induced yellowing of TCF-bleached sulphite pulps-mechanistic aspects and factors that influence the process. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (2): 47-51.

Blau, K. e Halket, J. (Eds.) (1993). *Handbook of Derivatives for Chromatography*. 2º Ed., John Wiley & Sons, Chichester, England.

Bouchard, J., Polverari, M., Morelli, E., Gagnon, P. e Picotte, R. (2000). Brightness reversion and brightness loss in fully bleached kraft pulp: a case study. *Pulp & Paper Canada*, 101 (8): T232-T236.

Brooks, C. J. W. (1979). Some aspects of mass spectrometry in research on steroids. *Philosophical Transactions of The Royal Society of London Series A*, 293: 53-67.

Buchert, J., Bergnor, E., Lindblad, G., Viikari, L. e Ek, M. (1997). Significance of xylan and glucomannan in brightness reversion of kraft pulps. *Tappi Journal*, 80 (6): 165-171.

Burnouf-Radosevich, M., Delfel, N.E. e England, R. (1985). Gas chromatography - mass spectrometry of oleanane - and ursane - type triterpenes. Application to *Chenopodium quinoa* triterpenes. *Phytochem*, 24 (9): 2063-2066.

Chai, X. S., Luo, Q., Yoon, S. H. e Zhu, J. Y. (2001). The fate of hexenuronic acid groups during kraft pulping of hardwoods. *Journal of Pulp and Paper Science*, 27 (12): 403-406.

Chirat, C. e La Chapelle, V. (1999). Heat and light induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 25 (6): 201-205.

Christofferson, K. e Samuelson, O. (1961). Determination of carbonyl groups in hydrocellulose. *Svensk Papperstidning*, 31 (6): 195-197.

Clark, J. A. (1985). Pulp Technology and treatment for paper, 2nd Ed., Miller Freeman Publications, Inc., San Francisco.

Clayton, D. W. (1963). The alkaline degradation of some hardwood 4-*O*-methyl-D-glucuronoxylans. *Svensk Papperstidning*, 66 (4): 115-124.

Colodette, J. L., Eiras, K. M. M., Oliveira, R. e Ventorim, G. (2003). The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability. In Proc. 28th Eucepa Conference, Lisboa, pp. I65-I73.

Costa, M. M., Oliveira, M. J. de, Santos, C. A. e Filho, C. L. (2003). Efeito do fator kappa na estabilidade de alvura de polpas kraft branqueada de *E. spp.*. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 06/2004).

Croon, I., Dillén, S. e Olsson, J.-E. (1966). Brightness reversion of birch sulphate pulp. *Svensk Papperstidning*, 15 (5): 139-148.

Daniel, A. I. D., Pascoal Neto, C., Evtugin, D. V. e Silvestre, A. J. D. (2003). Hexenuronic acid contents of *E. globulus* kraft pulps: variation with pulping conditions and effect on ECF bleachability. *Tappi Journal*, 86 (5): 3-8.

David, N., Hon, S., Shiraishi, N. (1991). *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker, Inc, New York.

DeJongh, D.C., Radford, T., Hribar, J.D., Hanessian, S., Bieber, M., Dawson, G. e Sweely, C.C. (1969). Analysis of trimethylsilyl derivatives of carbohydrates by gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 91 (7): 1728-1740.

Dence, C. W. (1996). In Pulp Bleaching - Principles and Practice. C. W. Dence e D. W. Reeve Editors, Tappi Press, Atlanta, cap. III 3 e III 4.

Diekman, J. e Djerassi, C. (1967). Mass spectrometry in structural and stereochemical problems. CXXV. Mass spectrometry of some steroid trimethylsilyl ethers. *Journal of Organic Chemistry*, 32: 1005-1012.

Draffan, G. H., Stillwell, R. N. e McCloskey, J. A. (1968). Electron impact - induced rearrangement of trimethylsilyl groups in long chain compounds. *Organic Mass Spectrometry*, 1: 669-685.

Eiras, K. M. M. e Colodette, J. L. (2001). Influência das condições de operação no estágio DHT na branqueabilidade e nas características físico-químicas da polpa e do filtrado. In 34.º Congresso Anual de Celulose e Papel, São Paulo, Brasil.

Eiras, K. M. M., Colodette, J. L., Lima, M. M., Araújo, G. T. e Keuller, O. L. M. (2003). Principal causes of eucalyptus kraft pulp brightness instability. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 06/2004).

Eiras, K. M. M. e Colodette, J. L. (2003). Eucalyptus kraft pulp bleaching with chlorine dioxide at high temperature. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29 (2): 64-69.

Evershed, R. P. (1992). Mass spectrometry of lipids in Lipids analysis – a practical approach. R. J. Hamilton e S. Hamilton Editors, IRL Press Oxford, cap.4.1.1.

Evtuguin, D. V., Daniel, A. I. D. e Neto, C. P. (2002). Determination of hexenuronic acid and residual lignin in pulps by UV spectroscopy in cadoxen solutions. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28 (6): 189-192.

Evtuguin, D. V., Tomás, J. L., Silva, A. M. S. e Neto, C. P. (2003). Characterization of an acetylated heteroxylan from *E. globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 338: 597-604.

Falkehag, S. I., Marton, J. e Adler, E. (1966). Chromophores in kraft lignin. *Advances in Chemistry Series*, 59: 75-89.

Ferreira, J. P., VanZeller, C., Lucas, V., Söderstam, G. (2003). Influence of process parameters on brightness reversion - a multivariate analysis approach. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 06/2004).

Forsskåhl, I. (2000). Forest Products Chemistry. Papermaking Science and Technology, Gullichsen J. e Paulapuro H. Editors, Finnish Paper Engineers Association, Tappi, book 3, cap. 5.

Forsskåhl, I., Tylli, H. e Olkkonen, C. (1994). Chromophore changes during bleaching, aging and irradiation of TCF bleached chemical pulps. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 9 (3): 196-202.

Forsskåhl, I., Tylli, H. e Olkkonen, C. (2000). Participation of carbohydrates-derived chromophores in yellowing of high-yield and TCF pulps. *Journal Pulp and Paper Science*, 26 (7): 245-249.

Forsskåhl, I., Tylli, H., Hortling, B. e Olkkonen, C. (1998). Heat and light induced chromophore changes in xylan fractions from birch. In Proc. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, book 2, pp. 569-573.

Freire, C. S. R (2003). *Eucalyptus globulus* low molecular weight organic compounds: behaviour during wood kraft pulping and pulp bleaching. Tese de Doutoramento, Departamento de Química da Universidade de Aveiro, Aveiro.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C., Silva, A. M. S., Evtuguin, D. V e Cavaleiro, J. A. S. (2003a). Easily degradable chlorinated compounds derived from glucuronoxylan in filtrates from chlorine dioxide bleaching of *E. globulus* kraft pulp. *Holzforschung*, 57 (1): 81-87.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. (2003b). Carbohydrate-derived chlorinated compounds in ECF bleaching of hardwood pulps: formation, degradation and contribution to AOX in a bleached kraft pulp mill. *Environmental Science Technology*, 37 (4): 811-814.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D. e Pascoal Neto, C. (2003c). Oxidized derivatives of lipophilic extractives formed during hardwood kraft pulp bleaching. *Holzforschung*, 57 (5): 503-512.

Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Pascoal Neto, C. e Cavaleiro, J. A. S. (2004). Glucuronoxylan-derived chlorinated compounds in filtrates from chlorine dioxide bleaching: a comparative study between eucalypt (*E. globulus*) and birch (*Betula spp.*) kraft pulps. *Appita Journal*, 57 (1): 40-42.

Gellerstedt, G. e Pettersson, B. (1980). Autoxidation of lignin. *Svensk Papperstidning*, 83 (11): 314-318.

Gellerstedt, G., Pettersson, I. e Sundin, S. (1983). Light-induced and heat-induced yellowing of mechanical pulps. *Svensk Papperstidning*, 86 (15): R157-R163.

Gellerstedt, G. e Lindfors, E.-L. (1984). Structural changes in lignin during kraft pulping. *Holzforschung*, 38: 151-158.

Gellerstedt, G. e Dahlman, O. (2003). Recent hypotheses for brightness reversion of hardwood pulps. In Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, pp. 313-327.

Gierer, J. (1970). The reactions of lignin during pulping. *Svensk Papperstidning*, 73 (18): 571-596.

Giertz, H. W. (1945). The yellowing of paper. *Svensk Papperstidning*, 48 (13): 317.

Gomide, J. L., Colodette, J. L., Girard, R. e Argyropoulos, D. S. (2000). Fatores que afetam a branqueabilidade de polpas kraft de *Eucalyptus*. 2: Influência de parâmetros da polpação. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 06/2004).

Granström, A., Roost, C., Eriksson, T., Larsson, P. e Gellerstedt, G. (2000). Influence of hexenuronic acid groups on the thermal yellowing of TCF-bleached birch kraft pulps. In Proc. 6th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Bordeaux, France, pp. 343-346.

Granström, A., Eriksson, T., Gellerstedt, G., Roost, C. e Larsson, P. (2001). Variables affecting the thermal yellowing of TCF-bleached birch pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 16 (1): 18-23.

Gullichsen, J. e Soderhjelm, L. (1984). On the colour reversion of bleached kraft pulp. *Paperi ja Puu*, no. 1, pp. 34-37.

Gupta, V. N. (1970). Effect of metal ions on brightness, bleachability and colour reversion of groundwood. *Pulp and Paper Magazine of Canada*. 71 (18): 69-77.

Gurnagul, N., Howard, R. C., Zou, X., Uesaka, T. e Page, D. H. (1993). The mechanical permanence of paper: a literature review. *Journal of Pulp and Paper Science*, 19 (4): J160-J166.

Gustavsson, C. e Al-Dajani, W. (2000). The influence of cooking conditions on the degradation of hexenuronic acid, xylan, glucomannan and cellulose during kraft pulping of softwood. *Nordic Pulp Paper Research Journal*, 15 (2): 160-167.

Heitner, C. (1996). In Pulp Bleaching - Principles and Practice. C. W. Dence e D. W. Reeve Editors, Tappi Press, Atlanta, cap. III 5.

Henricson, K. (1997). AHLTM stage - improved pulp bleachability by mild acid treatment. *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 79 (8): 546-550.

Henrique, P. M., Costa, M. M., Correia, F. M., Fonseca, M. J. O., Santos, J. R. C., Landim, A. B. e Filho, C. L. (2000). Peróxido de hidrogénio em planta de branqueamento ECF: a experiência industrial de Cenibra. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 02/2006).

Holmbom, B., Ekman, R. e Eckerman, C. (1992). Degradation products formed during light and heat treatment of spruce groundwood. *Journal of Pulp and Paper Science*, 18 (4): J146-J151.

Janson, J. e Forsskåhl, I. (1989). Color Changes in lignin-rich pulps on irradiation by light. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 4 (3): 197-205.

Jeffery, G. H., Basset, J., Mendham, J. e Denney, R. C. (1992). Análise Química Quantitativa, 5.^a ed., Rio de Janeiro, Guanabara Koogan S.A., pp. 245, 304 e 322.

Johansson, M. e Samuelson, O. (1977). Epimerization and degradation of 2-O-(4-O-D-glucopyranosyluronic acid)-D-Xylitol in alkaline medium. *Carbohydrate Research*, 54: 295.

Jorge, M. F. T. F. (1994). Variabilidade antômica, física e química da madeira de *Eucalyptus globulus* Labill.. Tese de Doutorado, Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa.

Kitson, G. F., Larsen, B. S. e McEwen, C. N. (1996). Gas chromatography and mass spectrometry - a practical guide, Academic Press, USA, cap. 31.

Laine, J. e Stenius, P. (1997). Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps. *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 79 (4): 257-266.

Laivins, G. e Scallan, T. (2000). Acidic versus alkaline beating of pulp. *Journal of Pulp and Paper Science*, 26 (2): 228-233.

Mateo, C., Rousseau, C., Chirat, C. e Lachenal, D. (2003). Influence of precipitated lignin on pulp bleachability. In Proc. 28th Eucepa Conference, Lisboa, pp. I41-I 45.

Merrit, C. J. e McEwen, C. N. (Editors) (1980). Mass Spectrometry. Part B. Marcell Dekker, Inc., New York.

Murphy, R.C. (1993). Mass spectrometry of lipids - 7 in Handbook of lipid research. F. Snyder Editor, Plenum Press, New York, USA.

Ni, Y. (1992). A fundamental study of chlorine dioxide bleaching of kraft pulp. PhD thesis, University of McGill, Montréal.

Niemelä, K. (1990). Low-molecular-weight organic compounds in birch kraft black liquor. Joulo Koskikallio. Ph D. Thesis, Helsinki University of Technology, Finland.

Paavilainen, L. (1990). Importance of particle size - fiber length and fines for the characterization of softwood kraft pulp, *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 72 (5), 516-526.

Paulapuro, H. (2000). Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End. Papermaking Science and Technology, Gullichsen J. e Paulapuro H. Editors, Finnish Paper Engineers' Association, Tappi, book 8, cap. 3.

Pedroso, A. I. e Carvalho, M. G. (2003). Alkaline pulping of portuguese *E. globulus*: effect on hexenuronic acid content. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29 (5): 150-154.

Pinto, P., Evtuguin, D. V. e Pascoal Neto, C. (2004). Influence of the chemical structure of hardwoods on their behaviour during kraft pulping and ECF bleaching. In 8th European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Latvia, pp. 93-96.

Polcin, J. e Rapson, W. H. (1971). Sapwood and heartwood groundwood of western hemlock and jack pine - Part II: Heat stability of extractives. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 72 (10): 84-90.

Ragnar, M. e Dahllöf, H. (2002). ECF bleaching of eucalypt kraft pulp - bleaching chemical needs and yellowing characteristics of different sequences. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 17 (3): 228-233.

Reeve, D. W. (1996). In Pulp Bleaching - Principles and Practice. C. W. Dence e D. W. Reeve Editors, Tappi Press, Atlanta, cap. IV 8.

Santos, E. (2002). Estudo do potencial papelero de pastas de fibra curta para a produção de papel decorativo. Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, Coimbra.

Santos, L., Gala, P., Robles, Y. e Almeida, J. (2000). Mudança da tecnologia DEopDD por DEopDP - experiência industrial da JARCEL. In <http://WWW.celuloseonline.com.br/> (página consultada em 06/2004).

Savoie, M. e Tessier, P. (2001). Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control. *Pulp & Paper Canada*, 102 (10): T282-T285.

Sharkey, A. G., Friedel, R. A. e Langer, S. H. (1957). Mass spectra of trimethylsilyl derivatives. *Analytical Chemistry*, 29 (5): 770-776.

Shatalov, A. A., Evtuguin, D. V. e Neto, C. P. (1999). (2-*O*- α -D-Galactopyranosyl-4-*O*-methyl- α -D-glucurono)-D-xylan from *Eucalyptus globulus* Labill. *Carbohydrate Research*, 320: 93-99.

Siqueira, J. L. D., Filho, L. L. S., Seccombe, R. (2003). Branqueamento de polpa kraft de eucalipto - o papel do peróxido de hidrogénio. In Colóquio Internacional sobre Celulose Kraft de Eucalipto, Viçosa, Brasil, pp.217-234.

Sjöström, E. e Eriksson, E. (1968). The influence of carboxyl and carbonyl groups on the brightness stability of bleached pulps. *Tappi*, 51 (1): 16-19.

Sjöström, E. (1981). Wood Chemistry - Fundamentals and Applications. Academic Press Inc., San Diego, cap. 2, 3 e 4.

Smook, G.A. (1988). Handbook for Pulp & Paper Technologists, Joint Textbook Committee of the Paper Industry, TAPPI/CPPA, Canadá, cap. 13.

Suess, H. U. e Leporini, C. (2004). How to improve brightness stability of eucalypt kraft pulp. In 36th pulp and paper annual congress, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 13-16 Oct., Sao Paulo, Brazil, pp. 12.

Suess, H. U., Schmidt, K. e Hopf, B. (2004). How to improve brightness stability of ECF bleached softwood and hardwoods kraft pulp. In 58th Appita Annual Conference, Canberra, Australia, 19-21 Apr., Paper 3C23, pp. 7.

Sundin, J. e Hartler N. (2000). Precipitation of kraft lignin by metal cations in alkaline solutions. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 15 (4): 306-311.

Süss, H. U., Schmidt, K., Grosso, M. Del e Mahagaonkar, M. (2000). Peroxide application in ECF sequences: a description of the state-of-the-art. *Appita Journal*, 53 (2): 116-121.

Teleman, A., Hausalo, T., Tenkanen, M. e Vuorinen, T. (1996). Identification of the acidic degradation products of hexenuronic acid substituted xylo-oligosaccharides by NMR spectroscopy. *Carbohydrate Research*, 280: 197-208.

Theander, O. (1987). Non-enzymic conversion of carbohydrates to phenol and enones. In Proc. 4th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, vol. II, pp. 287-289.

Theodor, N. K. e Marraccini, L. M. (1963). Aging and colour reversion of bleached pulps - part 2: influence of air and moisture. *Svensk Papperstidning*, no. 6, pp. 189-195.

Törngren, A. e Ragnar, M. (2002). Hexenuronic acid reactions in chlorine dioxide bleaching – aspects on in situ formation of molecular chlorine. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 17 (2): 179-182.

Tran, A. V. (2002). Thermal yellowing of hardwood kraft pulp bleached with a chlorine dioxide based sequence. *Journal of Pulp and Paper Science*, 28 (4): 115-121.

Tylli, H., Forsskåhl, I. e Olkkonen, C. (1997). Effect of heat, light and infrared radiation on chemimechanical pulp studied by fluorescence spectroscopy. In Proc. 9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Montréal, Canada, vol. 1, pp. 116-1 / 4.

Vouros, P. (1980). Chemical derivatization in GC-MS in Mass spectrometry - Part B. Charles Merrith, Jr. e Charles N. McEwen Editors, Marcel Dekker, nc. New York e Basel, cap. IV.

Vuorinen, T., Fagerström, P., Räsänen, E. e Vikkula, A. (1997). Selective hydrolysis of hexenuronic acid groups opens new possibilities for development of bleaching processes. In Proc. 9th International Symposium of Wood and Pulping Chemistry, Tech. Sect., CPPA, Montréal, Canada, pp. M4-1 / 4.

Wayman, M., Anderson, C. B. e Rapson, W. H. (1968). Bleaching characteristics of heartwood and sapwood groundwood of jack pine and western hemlock. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, 69 (9): 51-60.

Wennerblom, A. (1961). Determination of carbonyl groups in hydrocellulose. *Svensk Papperstidning*, 31 (14): 519-523.

Whitman, F. A. (1957). The effect of pulpwood aging on groundwood brightness. *Tappi*, 40 (1): 20-24.

Yokoi, H., T., Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge S., Sonoda, T., Ona, T. (1999). Characterization of within-tree variation of lignin components in *E. camaldulensis* by Py-GC. *The Analyst*, 124, pp. 669-674.

Yokoi, H., Nakase, T., Ishida, Y., Ohtani, H., Tsuge S., Sonoda, T., Ona, T. (2001). Discriminative analysis of *E. camaldulensis* grown from seeds of various origins based on lignin components measured by Py-GC. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 57, pp. 145-152.

Yoon, B. H., Wang, L. J. e Kim, G. S. (1999). Formation of lignin-metal complexes by photo-irradiation and their effect on colour reversion of TMP. *Journal of Pulp Paper Science*, 25 (8): 289-293.

Zawadzki, M., Runge, T. e Ragauskas, A. (1998). Chromophore properties of high brightness pulps. In Proc. Tappi Pulping Conference, book 3, pp. 1551-1560.

Apêndice I – Ensaios de Repetibilidade

Neste apêndice são apresentados os estudos de repetibilidade efectuados para os métodos considerados mais relevantes para a caracterização química das amostras de pasta, assegurando-se desta forma que os resultados obtidos não são dependentes do procedimento experimental. Este aspecto é particularmente relevante para o caso das sequências de branqueamento, onde associado à repetibilidade do método existe ainda a repetibilidade associada à realização da própria sequência.

I.1 Reversão da Brancura em Pastas Brancas

Foram preparadas 10 folhas laboratoriais de acordo com a norma ISO 3688: 1999. Em cada folha foi medida a brancura (5 medições por folha) antes e após o tratamento térmico (24 horas a 105 °C) e determinada a reversão da brancura de acordo com a equação 3.24. Os resultados obtidos encontram-se registados na Tabela I.1.

Tabela I.1: Parâmetros estatísticos obtidos para a reversão da brancura de uma pasta branca ECF (sequência $D_0E_1D_1D_2$).

Reversão da brancura (%)	
Média	4,78
Desvio Padrão	0,08
Coefficiente de Variação, %	1,6

I.2 Sequências de Branqueamento

Foram realizadas três sequências nas condições de referência. Os resultados obtidos em termos de repetibilidade para os parâmetros índice kappa, brancura, coeficiente específico de absorção da luz e reversão da brancura encontram-se nas tabelas a seguir.

Tabela I.2: Parâmetros estatísticos obtidos para o índice kappa das pastas à saída dos estágios D₀ e E₁.

Índice Kappa		
Estágio	D ₀	E ₁
Média	4,42	2,98
Desvio Padrão	0,08	0,04
Coefficiente de Variação, %	1,8	1,4

No que respeita ao coeficiente específico de absorção da luz, k, os parâmetros estatísticos estão registados na Tabela I.3.

Tabela I.3: Parâmetros estatísticos obtidos para o coeficiente específico de absorção da luz, k, das pastas à saída dos estágios D₀, E₁ e D₂.

Coefficiente k (m²/kg)			
Estágio	D ₀	E ₁	D ₂
Média	1,26	1,07	0,084
Desvio Padrão	0,05	0,04	0,002
Coefficiente de Variação, %	3,8	3,3	2,4

A Tabela I.4 apresenta o desvio padrão e o coeficiente de variação obtidos para o parâmetro brancura ao longo dos estágios de branqueamento.

Tabela I.4: Parâmetros estatísticos obtidos para a brancura das pastas à saída dos estágios D₀, E₁, D₁ e D₂.

Brancura (% ISO)				
Estágio	D ₀	E ₁	D ₁	D ₂
Média	63,90	67,80	86,90	90,70
Desvio Padrão	0,44	0,30	0,13	0,12
Coefficiente de Variação, %	0,7	0,4	0,2	0,1

O coeficiente de variação no caso dos estágios D₁ e D₂ foi inferior a 0,3 %, sendo este o valor considerado pela norma ISO 2470: 1999 para a precisão do método. Assim, no caso destes dois estágios definiu-se para o coeficiente de variação o valor de 0,3 %.

Relativamente ao parâmetro reversão da brancura, os resultados são apresentados na Tabela I.5.

Tabela I.5: Parâmetros estatísticos obtidos para a reversão da brancura da pasta à saída do estágio D₂.

Reversão da brancura (%)	
Média	4,37
Desvio Padrão	0,05
Coefficiente de Variação, %	1,1

O coeficiente de variação obtido para a reversão da brancura das três pastas de referência foi 1,1 %. No entanto, na Tabela I.1 o valor encontrado foi 1,6 %, pelo que se considerou este valor na análise da repetibilidade dos ensaios de reversão da brancura.

No caso do método para determinação da viscosidade intrínseca das pastas, considerou-se o estudo de repetibilidade apresentado por Barroca (2003) para uma pasta kraft de *E. globulus*. Esta autora obteve um coeficiente de variação igual a 0,7 %, sendo este o valor considerado para a aceitação dos duplicados, independentemente do estágio de branqueamento em análise.

Apêndice II – Resultados Experimentais

II.1 Reversão da Brancura no Estágio D₀

Tabela II.1: Resultados obtidos no estudo da reversão da brancura da pasta no estágio D₀ (Ensaio a 60 °C).

Tempo Reacção (min)	Parâmetros Estatísticos	Índice Kappa	Teor de Lenhina (%)	Teor de HexA (mmol/kg)	Coefficiente k (m²/kg)	Brancura (% ISO)
9	Média	6,62	1,08	25,7	2,94	55,55
	DP	0,03	0,05	1,1	0,05	0,12
	CV	0,5	4,6	4,2	1,7	0,2
15	Média	5,42	1,00	23,3	1,93	60,70
	DP	0,01	0,08	2,2	0,02	0,10
	CV	0,2	8,0	9,5	1,0	0,2
27	Média	4,96	0,97	23,1	1,70	62,00
	DP	0,01	0,01	0,4	0,01	0,08
	CV	0,2	1,1	1,9	0,6	0,1
30	Média	4,81	0,94	22,7	1,60	62,30
	DP	0,05	0,02	1,0	0,01	0,07
	CV	1,0	1,9	4,4	0,7	0,1
40	Média	4,62	n.d.	n.d.	1,57	62,30
	DP	0,03	---	---	0,04	0,07
	CV	0,6	---	---	2,6	0,1
50	Média	4,42	0,87	22,5	1,54	62,80
	DP	0,03	0,04	2,5	0,05	0,06
	CV	0,7	4,6	11,0	3,2	0,1
120	Média	4,31	0,85	22,3	1,73	61,80
	DP	0,03	0,02	0,3	0,06	0,07
	CV	0,7	2,6	1,4	3,5	0,1

Tabela II.2: Resultados obtidos no estudo da reversão da brancura da pasta no estágio D₀ (Ensaio a 90 °C).

Tempo Reacção (min)	Parâmetros Estatísticos	Índice Kappa	Teor de Lenhina (%)	Teor de HexA (mmol/kg)	Coefficiente k (m²/kg)	Brancura (% ISO)
10	Média	5,44	0,84	24,3	1,6	61,60
	DP	0,01	0,03	3,0	0,0	0,09
	CV	0,1	3,6	12,5	0,2	0,1
30	Média	5,04	0,79	22,2	1,7	60,80
	DP	0,02	0,01	2,0	0,1	0,07
	CV	0,4	1,3	8,9	3,7	0,1
50	Média	4,83	0,81	21,3	1,8	60,50
	DP	0,01	0,05	3,0	0,0	0,10
	CV	0,1	6,2	14,1	1,7	0,2
70	Média	4,40	0,74	20,3	1,8	60,00
	DP	0,01	0,01	2,9	0,0	0,11
	CV	0,1	0,7	14,3	1,8	0,2
90	Média	4,39	n.d.	n.d.	1,9	59,80
	DP	0,02	---	---	0,0	0,10
	CV	0,5	---	---	2,3	0,2
120	Média	4,29	0,77	19,4	2,5	57,00
	DP	0,01	0,02	0,4	0,1	0,08
	CV	0,1	2,6	2,1	2,6	0,1

II.2 Efeito da Carga de Dióxido de Cloro Aplicada no Estágio D₀

Tabela II.3: Resultados obtidos para o efeito da carga de ClO₂ adicionada ao estágio D₀ na reversão da brancura da pasta final.

Estágio D₀ - Carga ClO₂ (%, como cloro activo)	Parâmetros Estatísticos	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
2,8	Média	90,00	5,56
	DP	0,08	0,06
	CV	0,1	1,1
3,0	Média	90,40	5,39
	DP	0,09	0,09
	CV	0,1	1,6
3,2	Média	90,60	4,41
	DP	0,09	0,07
	CV	0,1	1,6
3,4	Média	90,80	4,40
	DP	0,06	0,07
	CV	0,1	1,6
3,6	Média	90,90	4,35
	DP	0,04	0,03
	CV	0,0	0,7

II.3 Sequências de Branqueamento DEDD

Tabela II.4: Caracterização química das pastas à saída dos estágios D₀ das diferentes sequências.

Sequência	Parâmetros Estatísticos	Índice Kappa	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	Coefficiente k (m ² /kg)	Brancura (% ISO)
Ref. ^a	Média	4,40	1070	1,29	63,90
	DP	0,01	5	0,04	0,44
	CV	0,2	0,5	2,9	0,7
I	Média	4,36	1039	1,43	62,40
	DP	0,01	6	0,03	0,28
	CV	0,2	0,6	2,1	0,4
II	Média	4,37	1034	1,58	61,15
	DP	0,00	4	0,03	0,17
	CV	0,1	0,4	1,9	0,3
III	Média	4,25	1025	n.d.	64,20
	DP	0,02	5	---	0,31
	CV	0,5	0,5	---	0,5
IV	Média	4,46	n.d.	n.d.	63,40
	DP	0,02	---	---	0,39
	CV	0,4	---	---	0,6
V	Média	4,36	n.d.	n.d.	63,30
	DP	0,01	---	---	0,27
	CV	0,2	---	---	0,4
VI	Média	4,44	n.d.	n.d.	63,65
	DP	0,01	---	---	0,20
	CV	0,2	---	---	0,3

Tabela II.5: Caracterização química das pastas à saída dos estágios E₁ das diferentes sequências.

Sequência	Parâmetros Estatísticos	Índice Kappa	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	Coefficiente k (m ² /kg)	Brancura (% ISO)
Ref. ^a	Média	2,95	1067	1,095	67,80
	DP	0,02	4	0,035	0,30
	CV	0,7	0,4	3,2	0,4
I	Média	3,14	n.d.	0,967	68,10
	DP	0,003	---	0,02	0,22
	CV	0,1	---	2,1	0,3
II	Média	3,22	n.d.	0,881	68,00
	DP	0,02	---	0,02	0,31
	CV	0,6	---	2,3	0,5
III	Média	2,91	n.d.	n.d.	67,30
	DP	0,02	---	---	0,24
	CV	0,7	---	---	0,4
IV	Média	2,72	1050	0,600	73,90
	DP	0,01	3	0,02	0,22
	CV	0,4	0,3	3,3	0,3
V	Média	2,87	n.d.	n.d.	67,90
	DP	0,02	---	---	0,21
	CV	0,7	---	---	0,3
VI	Média	2,96	n.d.	n.d.	67,80
	DP	0,02	---	---	0,28
	CV	0,7	---	---	0,4

Tabela II.6: Caracterização química das pastas à saída dos estágios D₁ e D₂ das diferentes sequências.

Sequência	Parâmetros Estatísticos	Estágio D ₁	Estágio D ₂				
		Brancura (%ISO)	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	Teor de Lenhina (%)	Coefficiente k (m ² /kg)	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
Ref. ^a	Média	86,90	1032	0,21	0,083	90,70	4,37
	DP	0,13	5	0,00	0,001	0,12	0,05
	CV	0,1	0,5	1,9	1,2	0,1	1,1
I	Média	86,55	995	n.d.	0,067	90,30	4,27
	DP	0,11	2	---	0,001	0,05	0,03
	CV	0,1	0,2	---	1,9	0,1	0,7
II	Média	86,50	1000	n.d.	0,067	90,25	4,14
	DP	0,06	4	---	0,001	0,05	0,02
	CV	0,1	0,4	---	1,5	0,1	0,5
III	Média	86,60	991	n.d.	n.d.	90,65	4,63
	DP	0,17	7	---	---	0,09	0,04
	CV	0,2	0,7	---	---	0,1	0,9
IV	Média	87,70	1004	0,23	0,065	90,55	4,35
	DP	0,10	7	0,01	0,001	0,06	0,03
	CV	0,1	0,7	4,3	1,5	0,1	0,7
V	Média	86,80	n.d.	n.d.	n.d.	90,10	5,51
	DP	0,09	---	---	---	0,09	0,06
	CV	0,1	---	---	---	0,1	1,1
VI	Média	86,80	976	n.d.	n.d.	90,80	4,59
	DP	0,07	3	---	---	0,06	0,04
	CV	0,1	0,3	---	---	0,1	0,9

Tabela II.7: Valores de pH dos filtrados obtidos em cada estágio das diferentes sequências.

Sequência	pH			
	D ₀	E ₁ /E _P	D ₁	D ₂
Ref. ^a	2,5	12,1	3,1	5,1
I	2,4	12,1	2,9	5,3
II	2,5	12,1	2,9	5,2
III	2,3	12,3	2,5	5,3
IV	2,6	10,9	3,3	5,5
V	2,6	12,3	3,1	5,4
VI	2,6	12,1	3,0	4,9

II.4 Efeito da Temperatura do Estágio D₂

Tabela II.8: Resultados obtidos para o efeito da temperatura do estágio D₂ na reversão da brancura da pasta final.

Temperatura D₂ (° C)	Parâmetros Estatísticos	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
65	Média	90,50	5,69
	DP	0,10	0,09
	CV	0,1	1,6
70	Média	91,00	4,81
	DP	0,09	0,05
	CV	0,1	1,0
75	Média	91,10	4,61
	DP	0,08	0,07
	CV	0,1	1,5
82	Média	91,30	4,46
	DP	0,08	0,03
	CV	0,1	0,7
85	Média	91,30	4,88
	DP	0,08	0,07
	CV	0,1	1,4

II.5 Efeito do pH do Extracto Aquoso da Pasta Final

Tabela II.9: Resultados obtidos para o efeito do pH da suspensão da pasta branca C na reversão da sua brancura (Suspensão de pasta em repouso durante 1 hora; tratamento térmico a 105 °C durante 24 horas).

pH Suspensão Pasta	Parâmetros Estatísticos	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
3,0	Média	87,90	5,25
	DP	0,07	0,03
	CV	0,1	0,6
4,1	Média	88,00	5,37
	DP	0,05	0,06
	CV	0,1	1,1
5,0	Média	88,10	5,88
	DP	0,06	0,07
	CV	0,1	1,2
5,6	Média	88,00	5,98
	DP	0,1	0,04
	CV	0,10	0,7
7,1	Média	87,80	6,16
	DP	0,09	0,03
	CV	0,1	0,5
8,3	Média	87,80	6,85
	DP	0,06	0,06
	CV	0,1	0,9
9,3	Média	87,70	6,88
	DP	0,07	0,03
	CV	0,1	0,4

Tabela II.10: Resultados obtidos para o efeito do pH da suspensão da pasta branca D na reversão da sua brancura (Suspensão de pasta em repouso durante 20 horas; tratamento térmico a 105 °C durante 24 horas).

pH Suspensão Pasta	Parâmetros Estatísticos	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
3,1	Média	90,45	4,55
	DP	0,15	0,07
	CV	0,2	1,5
4,1	Média	90,70	4,93
	DP	0,04	0,14
	CV	0,0	2,8
4,9	Média	90,60	4,78
	DP	0,08	0,06
	CV	0,1	1,3
5,9	Média	90,60	5,18
	DP	0,07	0,05
	CV	0,1	1,0
6,3	Média	90,70	5,74
	DP	0,07	0,09
	CV	0,1	1,6
7,0	Média	90,40	6,19
	DP	0,07	0,12
	CV	0,1	1,9
7,5	Média	90,40	6,00
	DP	0,05	0,05
	CV	0,1	0,8

II.6 Sequências DEDD e DEDP

Tabela II.11: Caracterização química das pastas finais obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Sequência	Parâmetros Estatísticos	Viscosidade Intrínseca (cm ³ /g)	Teor de Lenhina (%)	Teor de HexA (mmol/kg)	Grupo Carbonilo (meq/100 g)	Grupo Carboxilo (meq/100g)	pH Extracto Aquoso (a frio)	Coefficiente k (m ² /kg)	Brancura (% ISO)	Reversão da Brancura (%)
DEDD	Média	949	0,11	1,6	0,17	10,8	5,2	0,08	90,90	4,25
	DP	6	0,03	0,1	0,01	0,01	0,1	0,00	0,05	0,05
	CV	0,6	16,6	9,0	2,9	0,1	1,9	2,2	0,1	1,2
DEDP	Média	742	0,17	7,4	0,05	10,8	6,9	0,07	90,70	2,72
	DP	5	0,02	0,2	0,00	0,21	0,1	0,00	0,06	0,02
	CV	0,7	14,1	2,9	4,3	1,9	1,4	2,2	0,1	0,7

Tabela II.12: Valores de pH dos filtrados obtidos nos últimos estágios das sequências DEDD e DEDP.

Estágio	pH
D ₂	3,5
P	10,8

Tabela II.13: Propriedades papelarias das pastas finais, não refinadas e refinadas a 1500 rotações PFI, obtidas a partir das sequências DEDD e DEDP.

Propriedades Papeleiras	Parâmetros Estatísticos	0 rotações PFI		1500 rotações PFI	
		DEDD	DEDP	DEDD	DEDP
Resistência à Drenagem (°SR)	Média	17	19	26	38
	DP	0	0	0	0
	CV	0,0	0,0	0,0	0,0
Resistência ao Ar - método Gurley (s/100 ml)	Média	0,8	1,0	3,5	10,9
	DP	0,0	0,2	0,1	0,7
	CV	5,0	20,0	2,9	6,4
Volume Específico (cm ³ /g)	Média	1,78	1,73	1,42	1,38
	DP	0,04	0,02	0,01	0,00
	CV	2,2	1,2	0,7	0,1
Índice de Tração (N.m/g)	Média	31,4	35,5	65,0	75
	DP	0,9	1,2	1,9	2,8
	CV	2,9	3,4	2,9	3,7
Índice de Rebentamento (kPa.m ² /g)	Média	1,68	1,83	3,92	4,91
	DP	0,08	0,07	0,10	0,16
	CV	4,8	3,8	2,6	3,3
Índice de Rasgamento (mN.m ² /g)	Média	5,58	5,64	9,26	9,55
	DP	0,21	0,21	0,26	0,31
	CV	3,8	3,7	2,8	3,2
Coeficiente Específico de Dispersão da Luz (m ² /kg)	Média	38,9	37,4	29,7	28,3
	DP	0,7	0,7	0,6	0,5
	CV	1,8	1,9	2,0	1,8
Opacidade (%)	Média	76,4	75,8	72,2	70,3
	DP	0,2	0,2	0,2	0,1
	CV	0,3	0,3	0,3	0,1

II.7 Compostos Orgânicos de Baixo Peso Molecular

Tabela II. 14: Valores de massa de extracto (mg/g pasta seca) obtida nos processos de extracção/lixiviação com diferentes solventes.

Extracção/Lixiviação	Parâmetros Estatísticos	1. ^a Extracção/Lixiviação (mg/g pasta seca)	2. ^a Extracção/Lixiviação (mg/g pasta seca)
Acetona	Média	1,87	2,74
	DP	0,02	0,11
	CV	1,1	4,0
Diclorometano (DCM)	Média	1,44	1,70
	DP	0,05	0,03
	CV	3,5	1,8
Água	Média	1,75	6,78
	DP	0,01	0,15
	CV	0,6	2,2

Tabela II. 15: Resultados da determinação da brancura ISO das pastas após a 1.^a extracção/lixiviação e após tratamento térmico (7 dias a 80 °C).

Parâmetros Estatísticos	Branca Pasta <i>kraft</i> ECF <i>E.globulus</i> (%ISO)	Branca após 1. ^a Extracção/Lixiviação (% ISO)			Branca após Tratamento Térmico (% ISO)			
		DCM	Acetona	Água	Pasta <i>kraft</i> ECF <i>E.globulus</i>	Pasta Pré- Extraída com DCM	Pasta Pré- Extraída com Acetona	Pasta Pré- Lixiviada com Água
Média	90,30	90,30	90,40	90,10	74,20	75,70	76,10	79,50
DP	0,04	0,03	0,03	0,03	0,09	0,06	0,04	0,14
CV	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2

Tabela II.16: Valores de brancura da pasta *kraft* ECF de *E. globulus* submetida a tratamento térmico (7 dias a 80 °C), seguido de um processo de extracção/lixiviação.

Parâmetros Estatísticos	Brancura após 2. ^a Extracção/Lixiviação (% ISO)		
	DCM	Acetona	Água
Média	74,90	75,10	76,70
DP	0,06	0,07	0,06
CV	0,1	0,1	0,1